

ANNÉE 2014

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS SUD ALSACE  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE TEXTILES

# THÈSE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE  
DISCIPLINE : MÉCANIQUE

par

**Safi MELKI**

## ÉTUDE DU MOUILLAGE DE STRUCTURES FIBREUSES MULTI ÉCHELLES : ROBUSTESSE DE L'HYDROPHOBICITÉ

Soutenue le 25 Septembre 2014 devant le jury suivant :

Pr. Patrick BOURGIN	INSA Lyon - CETHIL	Rapporteur
Pr. Christine CAMPAGNE	ENSAIT – GEMTEX	Rapporteur
Dr. René ROSSI	EMPA - Saint Gall	Examineur
Dr. Hamidou HAIDARA	UHA – IS2M	Examineur
Dr. Florence BIGUENET	UHA – LPMT	Co-encadrante
Pr. Dominique DUPUIS	UHA – LPMT	Directeur de thèse

# Remerciements

C'est avec beaucoup de plaisir que je profite de ces premières pages pour exprimer mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont accompagné pendant ces années de doctorat. Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (*LPMT*) de l'Université de Haute-Alsace (*UHA*), à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace (*ENSISA*).

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, Mme Dominique DUPUIS, pour la confiance qu'elle m'a témoigné en me confiant ce projet ainsi que la liberté qu'elle m'a accordé pour le mener à bien, tout en prenant le temps d'exercer des regards intéressés et des précieuses critiques sur ces travaux.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme Florence BIGUENET qui a codirigé mes travaux de thèse, pour avoir fait preuve d'une grande patience et d'une grande disponibilité, et dont les nombreuses remarques ont été très précieuses pour la progression de ce travail et la rédaction de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur Christine CAMPAGNE (ENSAIT / GEMTEX) et au Professeur Patrick BOURGIN (INSA Lyon / CETHIL) pour avoir accepté la charge d'être rapporteurs de ce mémoire. Je suis particulièrement sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.

Mes remerciements sont aussi adressés à M. Hamidou HAIDARA, chargé de recherche (CNRS) au département de Mouillage et Auto assemblage à l'Institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M), pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

De même, je remercie très particulièrement M. René ROSSI, directeur du laboratoire de protection et physiologie de l'EMPA (Saint Gall) de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse.

Parmi les innombrables personnes qui m'ont aidé à achever ce travail, j'aimerais remercier : M. Vincent ROUCOULES et M. Aissam AIROUDJ pour leur aide à réaliser les essais de plasma ainsi

que les essais d’XPS et d’ellipsométrie, M. Hamidou HAIDARA pour sa disponibilité et les discussions fort intéressantes qui m’ont aidé à progresser dans ces travaux, M. et Mme BROGLY pour leur accueil et leur aide pour réaliser les mesures d’angle de contact, M. Jean-Philippe LAUFFENBURGER pour son implication fort intéressante et sa disponibilité pour le développement de l’interface de notre dispositif et enfin, tous les étudiants que j’ai eu la chance d’encadrer lors de plusieurs projets pour la qualité de leur travail, prometteuse pour leur future vie professionnelle.

Je tiens à remercier l’ensemble du service technique pour m’avoir aidé, à de nombreuses reprises, à résoudre mes « petits » problèmes d’informatique, d’outillage, d’usinage, .... Un grand merci également à l’ensemble du personnel administratif, en particulier à Agnès SCHWOB pour son réconfort et ses conseils bienveillants.

Je remercie tout particulièrement mes collègues de bureau : Anwar SHANWAN qui a été le seul à avoir tenu à mes côtés tout au long de cette thèse et Pierre BELIBI avec qui j’ai passé des moments très sympathiques.

Un grand merci à Pauline, pour son aide ô combien précieuse durant toutes ces années passées ensemble et son soutien permanent !

J’adresse également une pensée à l’ensemble des thésards que j’ai eu le plaisir de côtoyer et pour leur ambiance bon enfant : Foued, Mohamed, Bouraoui, Ramia, Aurélie, Antoine, Mathieu, Claire, Raquel...

Je tiens à remercier affectueusement l’ensemble de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements qui ont largement contribué à la réalisation de ce projet.

Je remercie tous mes amis (Maud, Dorra, Amine,...) et surtout Joanne qui m’a constamment soutenu et supporté tout au long de ces années avec une patience et une confiance sans faille.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
I. Tension superficielle.....	6
I.1 Origine physique.....	6
I.2 Définitions .....	6
I.3 Paramètres influant sur la tension de surface .....	7
I.4 La loi de Laplace .....	8
I.5 Longueur capillaire .....	8
II. Mouillage.....	9
II.1 Mouillage partiel, mouillage total .....	9
II.2 Relation de Young.....	10
II.3 Hystérésis de l'angle de contact .....	11
II.3.1 Mise en évidence .....	12
II.3.2 Mesure de l'hystérésis sur un plan incliné .....	12
II.4 Relation de Wenzel .....	15
II.5 Relation de Cassie-Baxter .....	16
III. Mouillage d'une surface texturée.....	17
III.1 Expérience de Dettre et Johnson.....	17
III.2 Angle de contact apparent à l'état fakir (Cassie-Baxter) .....	17
III.3 Configuration de mouillage favorable .....	18
III.4 Configuration de mouillage défavorable.....	19



III.5 Conclusion .....	20
IV. Les surfaces super hydrophobes .....	21
IV.1 Définition .....	21
IV.2 Surfaces naturelles .....	21
IV.3 Surfaces biomimétiques .....	25
IV.4 Surfaces textiles .....	29
V. Transition de mouillage d'une goutte d'eau sur une surface texturée super hydrophobe.....	35
V.1 Mécanismes de transition de mouillage .....	37
V.2 Empalement spontané .....	40
V.2.1 Évaporation de la goutte.....	40
V.2.2 Poids de la goutte .....	41
V.3 Empalement forcé .....	42
V.3.1 Impact de la goutte .....	42
V.3.2 Compression de la goutte .....	44
V.3.3 Autres méthodes.....	45
V.4 Paramètres influant sur l'empalement.....	45
V.5 Conclusion.....	47
VI. Conclusion générale.....	47
<b>Chapitre II : Matériaux et méthodes.....</b>	<b>49</b>
I. Termes et définitions .....	50
II. Matériaux utilisés .....	52
II.1 Tissu .....	52
II.2 Tissus floqués .....	56
II.3 Tricot Velours.....	58
II.4 Non Tissé.....	60
II.5 Traitements hydrophobe.....	60
II.5.1 Traitement par foulardage .....	60

II.5.2 Traitement plasma .....	61
III. Dispositifs et méthodes de mesures .....	63
III.1 Mouillabilité.....	63
III.1.1 Mesure de l'angle de contact statique .....	63
III.1.2 Mesure de l'hystérésis.....	64
III.2 Compression de la goutte .....	64
III.3 Autres mesures .....	65
III.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	65
III.3.2 Microscopie à force atomique (AFM) .....	67
III.3.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	67
III.3.4 Ellipsométrie laser à annulation .....	68

## **Chapitre III : Étude de la mouillabilité spontanée et forcée des surfaces textiles**

I. Comparaison entre deux méthodes d'interpolation .....	70
II. Tissus.....	72
II.1 Tissus du groupe I .....	72
II.2 Tissus du groupe II .....	74
II.3 Tissus du groupe III.....	76
II.4 Conclusion.....	78
III. Tissus floqués.....	79
III.1 Floqués I.....	79
III.2 Floqués II .....	84
III.3 Conclusion .....	87
IV. Tricots velours .....	88
V. Non-tissés.....	90
VI. Conclusions concernant la mouillabilité spontanée.....	91
VII. Mouillage sous contrainte d'une surface textile.....	93
VII.1 Cas des tissus.....	93

VII.1.1 Tissus du groupe I (type tissu de chemise).....	94
VII.1.2 Tissus du groupe II (type Jean) .....	97
VII.1.3 Tissus du groupes III .....	98
VII.1.4 Conclusions .....	100
VII.2 Cas des tissus « pileux ».....	101
VII.2.1 Tissus floqués du groupe I.....	101
VII.2.2 Tissus floqués du groupe II .....	103
VII.2.3 Conclusions .....	104
VII.3 Empalement d’une goutte d’eau sur les non-tissés.....	104
VII.4 Conclusions pour le mouillage forcé.....	105
VIII. Conclusion générale.....	106

## **Chapitre IV : Développement d’un dispositif pour l’étude du mouillage forcé 107**

I. Inconvénients du module de compression.....	108
II. Cahier des charges.....	109
II.1 Mise en place du cahier des charges .....	109
II.2 Aspects mécaniques .....	110
II.3 Aspects mesure/ acquisition .....	111
III. Choix des différents composants .....	112
IV. Conception du banc de mesure .....	114
IV.1 Structure générale .....	114
IV.2 Sous-ensemble vérin .....	115
IV.3 Sous-ensemble porte échantillon .....	116
IV.4 Sous-ensemble porte caméra .....	117
IV.5 Défaut de parallélisme et mesures correctives.....	118
V. Développement de l’interface .....	119
V.1 Mise en marche du dispositif .....	119
V.2 Limites du fonctionnement .....	121

V.3 Améliorations.....	122
V.4 Validation du dispositif.....	123
VI. Conclusion .....	125
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>126</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>130</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>137</b>
A.I. Quelques rappels sur la microscopie à force atomique (AFM) .....	138
A.II. Quelques rappels sur la spectroscopie de photoélectrons X.....	139
A.III. Quelques rappels sur l'ellipsométrie laser à annulation.....	140
A.IV. Spectres XPS.....	142
A.V. Caractéristiques de la caméra.....	146
A.VI. Caractéristiques de la platine motorisée .....	148
A.VII. Caractéristiques du capteur de force.....	150
A.VIII. Calculs numériques du sous-ensemble vérin .....	152
A.IX. Calculs numériques du porte-échantillon.....	153
A.X. Calcul par éléments finis de la déformation du porte-caméra.....	155
A.XI. Diagramme RTmaps pour le banc de mesure .....	158
A.XII. Les différents réglages possibles sur le diagramme RTMpas .....	159

# Table des figures

Figure I-1 : Modélisation des forces de cohésion entre les molécules à la surface et au sein d'un liquide.....	6
Figure I-2 : Schéma illustrant la tension de surface.....	7
Figure I-3 : Les deux états de mouillage : mouillage partiel / mouillage complet .....	9
Figure I-4 : Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale .....	10
Figure I-5 : Mesure des angles d'avancée et de recul d'un liquide sur un substrat .....	11
Figure I-6 : Évolution des angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de recuits et donc de la rugosité de la surface de cire hydrophobe [20] .....	12
Figure I-7 : Angle d'avancée et de recul sur un plan incliné juste avant le début du mouvement de la goutte.....	13
Figure I-8 : Modèle de Wenzel : angle de contact apparent $\theta_w$ sur une surface solide rugueuse.....	15
Figure I-9 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface lisse composite .....	16
Figure I-10 : Évolution de la mouillabilité d'une surface selon l'amplitude de la rugosité.....	17
Figure I-11 : Mouillage composite : mouillage d'une surface texturée.....	18
Figure I-12 : Deux configurations de mouillage possibles sur une surface texturée :(a) état Wenzel, (b) état fakir.....	18
Figure I-13 : Les deux régimes d'hydrophobicité .....	19
Figure I-14 : Différents états d'une goutte de liquide sur une surface poreuse ; (a) Cassie-Baxter ; (b) Wenzel ; (c) Cassie imprégné.....	20
Figure I-15 : Différents états de surfaces super hydrophobes : a) Wenzel, b) Cassie-Baxter, c) état « Lotus », d) état transitoire entre l'état Wenzel et l'état Cassie-Baxter, e) état « Gegko » sur une surface de nanotubes de PS [41].....	21
Figure I-16 : Goutte d'eau sur une feuille de lotus [54].....	22
Figure I-17 : Gouttelettes d'eau sur des feuilles de grande Capucine, le manteau de Notre-Dame et le Lupin [49]. .....	22

Figure I-18 : Araignée d'eau sur une surface d'eau (gauche), Stenocara récupérant de l'eau potable (droite).....	23
Figure I-19 : Photos MEB de certaines structures hiérarchiques de quelques feuilles de plantes : (a et b) feuille de taro, (c et d) feuille de riz, (e) Lotus, (f et g) montrent la micro et la nano structure du lotus, (h) structure en forme de batteur d'œufs de la feuille de fougère d'eau, (i) cellules terminales effondrées formant un bouchon, (j) les cristaux de cire couvrant toute la surface sauf des cellules terminales, (k) photo MEB à basse température d'une feuille congelée avec la gouttelette d'une solution de glycérol d'eau ; dans l'encadré de (b et d) l'angle de contact de l'eau est représenté. La barre d'échelle est de 20 $\mu\text{m}$ en (a), 5 $\mu\text{m}$ en (b), 50 $\mu\text{m}$ en (c) 1 $\mu\text{m}$ en (d), respectivement [55]. .....	24
Figure I-20 : Différentes surfaces texturées réalisées par lithographie [66].....	26
Figure I-21 : Différentes surfaces fabriquées par moulage [66].....	26
Figure I-22 : Images AFM d'échantillons de PTFE non traités (a) et traités par plasma : (b) A.C.A. = 126.2°, (c) A.C.A.=152.8°, A.C.A.=angle de contact d'une goutte d'eau [55].....	27
Figure I-23 : Photo MEB de surfaces super hydrophobes réalisées avec le procédé sol-gel, (a) : un film colloïdal fabriqué à partir de billes de latex, (b) : un textile en coton recouvert avec des particules de PDMS. [59].....	27
Figure I-24 : Liquide déposé sur des cylindres de rayon R espacés d'une distance D.....	29
Figure I-25 : Vue en coupe transversale d'une armure toile .....	30
Figure I-26 : Photo MEB de tissu de polyester <sup>C</sup> PF (a) et <sup>u</sup> PF (b) [71].....	31
Figure I-27 : Images MEB d'une fibre de coton non traité (a) et des fibres traitées par assemblage couche par couche (b) 1 couche, (c) 3 couches et (d) 5 couches [75].....	32
Figure I-28 : Images MEB de fibres de coton avec revêtement DLC montrant l'influence du traitement plasma : (a) coton vierge, (b) traité par Ar, (c) traité par O <sub>2</sub> et (d) traité par H <sub>2</sub> . Barre d'échelle 2 $\mu\text{m}$ [79] .....	33
Figure I-29 : Images MEB des tissus: gauche: non revêtu; milieu et droite: revêtu avec des nano filaments de silicone. Encarts montrent une goutte d'eau déposée sur les tissus enduits respectifs [80].....	34
Figure I-30 : Différents états de mouillage .....	36
Figure I-31 : Schéma du scénario : (a) « touch down », (b) « glissement ». [94] .....	38
Figure I-32 : Représentation schématique de la transition Cassie-à-Wenzel avec la procédure de transition à partir d'un site de nucléation dans le milieu de la surface de dépôt. L'état (a) Cassie, (b) intermédiaire, et (c) Wenzel.....	39
Figure I-33 : Schéma des modes typiques d'évaporation se produisant de manière séquentielle au cours de l'évaporation d'une goutte sur une surface super hydrophobe .....	41

Figure I-34 : Représentation schématisée des différentes étapes d'impact d'une goutte sur une surface .....	42
Figure I-35 : Empalement d'une goutte sur une surface à deux échelles de rugosité .....	46
Figure II-1 : Les différentes armures fondamentales .....	51
Figure II-2 : Photos MEB des tissus du groupe I : a) Shirt D150 ; b) Shirt P153 ; c) Shirt Sg110B ; d) Shirt Sg110W ; e) Shirt Sg144. La direction des fils de chaîne est horizontale.....	52
Figure II-3 : Photos MEB des tissus du groupe II : a) Jean SgB0 ; b) Jean SgN0 ; c) Jean SgB10 ; d) Jean SgN10 ; e) Jean SgB20 ; f) Jean SgN20. Les fils de chaînes sont dirigés horizontalement.....	54
Figure II-4 : Photos MEB des tissus du groupe III : a) Tissu St300Cot ; b) Tissu St210Mel ; c) Tissu St215PET ; d) Tissu St235PET ; e) Tissu Tl245Cot ; f) Tissu Tl185Mel ; g) Tissu Tl200PET. Les fils de chaîne sont dirigés verticalement.....	55
Figure II-5 : Photos MEB des tissus floqués I : a) Floqué D13L42 ; b) Floqué D14L40 ; c) Floqué D16L41 ; d) Floqué D18L44. Les clichés encadrés sont les vues de dessus. ....	56
Figure II-6 : Photos MEB des tissus floqués II : a) Floqué D13L24; b) Floqué D13L48; c) Floqué D13L82; d) Floqué D13L150. Les clichés encadrés sont les vues de dessus. ....	58
Figure II-7 : Photos MEB des tricots velours : a) Velours D19L67 ; b) Velours D20L59 ; c) Velours D27L110 ; d) Velours D32L112. Les clichés encadrés sont les vues de dessus.....	59
Figure II-8 : Photos MEB des non-tissés: a) hydrophile ; b) hydrophobe sans calandrage ; c) hydrophobe avec calandrage ; Les clichés encadrés sont les vues de dessus. ....	60
Figure II-9 : Schéma de la procédure du traitement hydrophobe par foulardage .....	61
Figure II-10 : Schéma du dispositif du traitement hydrophobe par plasma.....	62
Figure II-11 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'angle de contact statique.....	63
Figure II-12 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'hystérésis.....	64
Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental pour la compression de la goutte.....	65
Figure II-14 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [130].....	66
Figure III-1 : Mesure de l'angle de contact statique avec la méthode tangente 2 et la méthode dropsnake .....	71
Figure III-2 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe I .....	72
Figure III-3 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe I.....	73
Figure III-4 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe II .....	75
Figure III-5 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe II.....	76

Figure III-6 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe III.....	76
Figure III-7 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe III .....	77
Figure III-8 : Mesure de l'angle de contact statique des Floqués I.....	79
Figure III-9 : Mesure d'hystérésis des Floqués I.....	80
Figure III-10 : Mesure de l'angle de glissement des Floqués I .....	80
Figure III-11 : Photos MEB couplé à l'EDX pour l'échantillon Floqué D16L41 traité par plasma continu. Les points rouges représentent l'élément Fluor greffé.....	82
Figure III-12 : Images AFM d'un wafer de silicium traité par plasma : a) continu; b) pulsé. c) et d) représentent respectivement une coupe transversale de la rugosité mise en place par le plasma continu et pulsé. ....	84
Figure III-13 : Mesure de l'angle de contact statique des Floqués II avant et après traitement hydrophobe.....	85
Figure III-14 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des Floqués II après foulardage .....	85
Figure III-15 : Mesure de l'angle de contact statique pour les tricots velours selon sens des poils...	88
Figure III-16 : Mesure de l'hystérésis des tricots velours selon le sens des poils.....	89
Figure III-17 : Mesure de l'angle de glissement des tricots velours selon sens des poils .....	89
Figure III-18 : Mesure de l'angle de contact statique, l'hystérésis et l'angle de glissement des non-tissés .....	90
Figure III-19 : Mouillabilité spontanée des différents tissus floqués foulardés ainsi que les velours	91
Figure III-20 : Mouillabilité spontanée des différents groupes de tissus.....	92
Figure III-21 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe I en fonction de la pression exercée.....	94
Figure III-22 : Évolution de l'angle de contact pour l'échantillon Shirt Sg110B en fonction de la pression.....	96
Figure III-23 : Évolution de volume de la goutte restant sur le Shirt Sg110B en fonction de la pression exercée .....	96
Figure III-24 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe II en fonction de la pression exercée.....	97
Figure III-25 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe III en fonction de la pression exercée .....	99
Figure III-26 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus floqués du groupe I en fonction de la pression exercée et le type de traitement réalisé .....	102



Figure III-27 : Évolution de l'angle de contact pour les floqués du groupe II en fonction de la pression exercée et du traitement réalisé.....	103
Figure III-28 : Évolution de l'angle de contact pour les non-tissés en fonction de la pression exercée .....	105
Figure IV-1 : Module de compression de la chaine de mesure Kawabata.....	108
Figure IV-2 : Caméra IDS (UI-1485LE-M).....	113
Figure IV-3 : Platine motorisée M-403.2DG (gauche), contrôleur C-863.11 (droite).....	113
Figure IV-4 : Capteur de force FN3280 (gauche), conditionneur burster 9205 (droite) .....	114
Figure IV-5 : Structure générale du banc de mesure .....	114
Figure IV-6: Vue générale du sous-ensemble vérin.....	115
Figure IV-7: Assemblage piston-porte piston.....	115
Figure IV-8: Vue générale du sous-ensemble porte échantillon.....	116
Figure IV-9 : Calcul numérique de la déformation du porte échantillon.....	117
Figure IV-10 : Vue générale de devant (gauche) et d'arrière (droite) du sous-ensemble porte caméra .....	117
Figure IV-11 : Fixation du support de la caméra .....	118
Figure IV-12 : Fixation de la caméra sur le support caméra.....	118
Figure IV-13 : Rotule blocable (gauche) ; socle rotulant (droite).....	119
Figure IV-14 : Fonctionnement du diagramme RTMaps.....	120
Figure IV-15 : Parcours de la platine motorisée le long d'un essai.....	120
Figure IV-16 : Dépassement maximal atteint à une vitesse de $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$ .....	121
Figure IV-17 : Traitement d'image pour la détection du contour d'une goutte d'eau .....	122
Figure IV-18 : Effet de la qualité de l'éclairage sur la détection du contour d'une goutte d'eau....	123
Figure IV-19 : Comparaison des mesures de l'angle de contact après compression de la goutte sur les tissus du groupe III avec le module de compression de la chaine Kawabata et le nouveau dispositif développé.....	123
Figure A-1 : Schéma de principe d'un AFM [134] .....	136
Figure A-2 : Schéma de principe de l'XPS.....	137
Figure A-3 : Réflexion des axes de polarisation à la surface [135] .....	138
Figure A-4 : Schéma de principe de l'ellipsomètre à annulation [135] .....	140

# Table des tableaux

Tableau I-1 : Techniques de fabrication pour la création de micro / nano rugosité .....	28
Tableau I-2 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de fabrication .....	29
Tableau II-1 : Caractéristiques des tissus du groupe I .....	53
Tableau II-2 : Diamètre apparent des fils de chaîne et de trame : groupe I .....	53
Tableau II-3 : Diamètre apparent des fils de chaîne : groupe II .....	54
Tableau II-4 : Différents éléments de construction des tissus du groupe III .....	55
Tableau II-5 : Diamètre apparent des fils de chaîne et de trame : groupe III .....	56
Tableau II-6 : Caractéristiques des poils composant les tissus floqués I .....	57
Tableau II-7 : Classement des échantillons en fonction de la longueur des poils .....	57
Tableau II-8 : Caractéristiques des poils composants les tissus floqués II .....	58
Tableau II-9 : Différents éléments de construction des tricots velours .....	59
Tableau II-10 : Classement des tricots velours en fonction de la longueur et du diamètre des poils .....	59
Tableau II-11 : Caractéristiques des différents non-tissés .....	60
Tableau III-1 : Composition élémentaire chimique de la surface du Floqué D13L42 selon le traitement appliqué .....	83
Tableau IV-1 : Énoncé des besoins et des contraintes .....	110
Tableau IV-2 : Aspects mécaniques du cahier de charges .....	111
Tableau IV-3 : Aspects mesures et acquisition du cahier des charges .....	112

---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

Depuis les années 1940, de nombreuses études s'intéressent aux surfaces super hydrophobes naturelles. La feuille de lotus est classiquement citée comme exemple pour les surfaces dont la super hydrophobicité confère la propriété autonettoyante. Quand la pluie tombe sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau prennent une forme quasiment sphérique et roulent en emportant toute la saleté et les débris avec elles. Cette capacité de faire perler complètement l'eau et ainsi de laver très efficacement les contaminations est appelée « effet Lotus ». Cet effet est aussi observé sur de nombreuses autres espèces de plantes ou insectes comme le Lupin, la grande capucine ou encore l'araignée d'eau. Son analyse a permis de déduire que « l'effet Lotus » est souvent le résultat d'une combinaison d'une rugosité hiérarchique (micro et nano) et d'un matériau de faible énergie de surface. Ainsi, une goutte d'eau posée sur une telle surface est à l'état « fakir » : la goutte est posée sur les sommets des aspérités de la surface et sur des poches d'air piégées. Avec le développement des nanotechnologies, de nombreux travaux ont été menés ces dernières décennies afin d'imiter « l'effet Lotus » et de réaliser des surfaces super hydrophobes, surtout depuis les années 1990. Ainsi, plusieurs techniques expérimentales ont été mises en place pour la réalisation des échantillons aux rugosités contrôlées comme la lithographie, le traitement plasma ou l'auto-assemblage. Ceci a permis de comprendre et d'étudier plus en détails l'impact des hétérogénéités physiques sur les propriétés de mouillage de ces surfaces non-mouillantes. De plus, les surfaces autonettoyantes ont trouvé des applications intéressantes telles que des dispositifs biomédicaux, des revêtements autonettoyants pour les fenêtres ou les panneaux solaires, les peintures extérieures des bâtiments, des ustensiles, des tuiles.

Dans l'industrie textile, la non-mouillabilité est une technologie déjà étudiée dès les années 1940. Cependant, elle est tombée en désuétude pendant plusieurs années avant de revenir actuellement au goût du jour grâce aux avancées technologiques récentes. Cela peut permettre d'apporter aux textiles des fonctionnalités supplémentaires comme l'auto nettoyage, la super-oléophobicité, la non-contamination pour des textiles médicaux mais aussi l'imper-respirabilité tant recherchée dans l'habillement sportif.

Récemment, des avancées importantes ont été réalisées dans la compréhension des différentes configurations que prend la goutte posée sur une surface rugueuse hydrophobe. Certaines configurations améliorent l'hydrophobicité mais ne permettent pas la propriété autonettoyante. Les avancées portent surtout sur les conditions de transition d'une configuration à l'autre (transition de mouillage). La plus étudiée, grâce à la possibilité récente de fabrication de surfaces rugueuses modèles, est le phénomène d'empalement de la goutte de

liquide de l'état fakir vers l'état Wenzel. Dans ce dernier état, la goutte épouse parfaitement la rugosité de la surface. Ceci engendre une adhésion du liquide beaucoup plus importante et une diminution voire une perte du caractère non-mouillant de la surface. Les études ont montré que cette transition d'état peut être totale ou partielle et elle peut se produire soit d'une façon spontanée (poids de la goutte, évaporation) soit sous l'effet d'une contrainte extérieure (impact, vibration, pression...). Cette transition de mouillage dépend de nombreux paramètres dont la forme et la taille des rugosités et l'énergie de surface du substrat.

Dans le domaine textile, différents termes sont utilisés dans la vie courante et sous entendent parfois plusieurs propriétés liées à l'état de mouillage : imperméable, déperlant, non-mouillant, anti-salissure, auto-nettoyant, séchage-rapide... Le terme imperméable qualifierait plutôt un textile ne laissant pénétrer l'eau que sous fortes contraintes. Ainsi, le fameux K-Way qui finit toujours par laisser pénétrer l'eau sous forte pluie n'est imperméable que dans une certaine limite. Les termes déperlant et anti-salissure désigneront plutôt des textiles sur lesquels les gouttes forment des sphères presque complètes (peu de surface de contact entre le liquide et le textile). Une surface auto-nettoyante nécessite en plus que la goutte adhère très peu sur la surface et va donc facilement rouler en emportant les salissures. Quant aux propriétés de séchage rapide, évacuation de la transpiration... elles mettent en jeu, en plus des phénomènes de mouillage, les phénomènes de transport de liquide au cœur de la structure textile. On constate donc que, pour caractériser les propriétés de non-mouillage d'un support textile, les paramètres classiques qui sont l'angle de contact formé spontanément par une goutte déposée sur la surface ainsi que l'hystérésis de cet angle ne sont pas suffisants. Une notion de robustesse de cette propriété non-mouillante doit être ajoutée. Or cette notion de robustesse est liée aux transitions de mouillage.

Ces travaux de thèse se concentrent alors sur l'étude du comportement au mouillage spontané et forcé (sous compression) de différentes structures textiles. Nous analyserons l'effet, sur leur hydrophobicité, de leurs paramètres de construction et du traitement chimique réalisé mais aussi sur la robustesse de cette hydrophobicité vis-à-vis d'une contrainte de compression. Concernant ce dernier point ou plus généralement les transitions de mouillage, la littérature ne s'est intéressée qu'à des surfaces modèles rigides où les différents paramètres peuvent être quantifiés avec précision. Or, le matériau textile présente une structure enchevêtrée multi-échelle avec une certaine souplesse et mobilité relative des différents éléments constitutifs.

Pour répondre à la problématique ainsi posée, ce mémoire débute par une définition des thématiques clés de ces travaux de recherche comme la super hydrophobicité, la transition de mouillage. Par la suite, nous présentons les différents échantillons textiles testés au cours de cette thèse ainsi que les différents traitements hydrophobes réalisés et les techniques de mesure utilisées. Le chapitre trois est consacré à l'étude expérimentale qui a été menée. Une première étude présente l'influence des paramètres de construction ainsi que du traitement hydrophobe sur le comportement au mouillage statique (angle de contact) et dynamique (hystérésis) des textiles. La deuxième étude met en évidence l'intérêt d'étudier l'influence de ces variables sur la mouillabilité des surfaces textiles sous contrainte afin d'atteindre la notion de robustesse de l'hydrophobicité. Nous proposons les premiers résultats obtenus suite à l'écrasement d'une goutte à l'aide du module de compression de la chaîne de mesure Kawabata. Le dernier chapitre s'intéresse à un nouveau dispositif expérimental développé durant cette thèse afin de pouvoir réaliser une étude de mouillage sous compression, plus précise et plus complète, sur les différentes structures textiles.

Une conclusion générale reprenant l'ensemble des résultats obtenus suite à ces travaux de recherche termine ce manuscrit. Elle s'attache également à présenter les perspectives de poursuite des travaux et met en avant les problématiques encore ouvertes sur ce sujet.

---

# **CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

Dans ce chapitre, nous rappelons quelques notions élémentaires du mouillage qui seront utiles pour le développement des chapitres suivants. En particulier, nous présentons le cas des solides super-hydrophobes, qui présentent des propriétés de mouillage remarquables. Cette présentation aboutit, à la fin du chapitre, à quelques considérations sur le phénomène d'empalement d'une goutte de liquide sur une surface super-hydrophobe.

## I. Tension superficielle [1-3]

### I.1 Origine physique

Dans une phase liquide, les molécules sont soumises à des forces de cohésion avec leurs voisines. En s'approchant de la surface, les molécules ont moins de voisines et donc échangent moins d'interactions (Figure I-1). À cause de ce défaut d'énergie, ces molécules essaient de s'entourer d'autant de molécules que possible afin de minimiser l'aire de l'interface liquide-gaz, d'où l'existence d'une tension de surface ou tension superficielle  $\gamma$ .

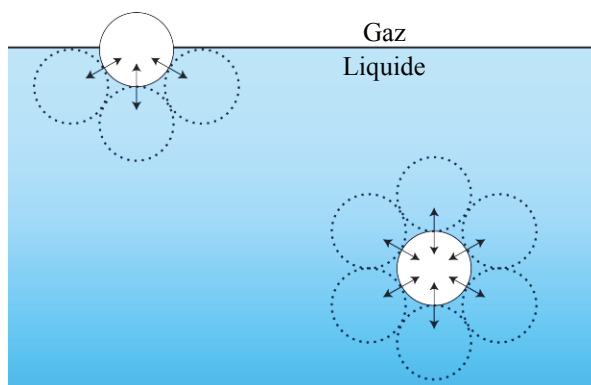


Figure I-1 : Modélisation des forces de cohésion entre les molécules à la surface et au sein d'un liquide

### I.2 Définitions

Comme nous avons pu le voir ci-dessus, la tension superficielle peut être définie comme étant une énergie. C'est l'énergie libre  $E$  à fournir pour augmenter la surface  $S$  d'un liquide d'une unité d'aire, à température  $T$  et nombre de molécules  $n_i$  constants. Ainsi la tension superficielle s'exprime en  $\text{mJ/m}^2$ .

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, n_i} \quad (\text{I-1})$$

La tension de surface peut aussi être définie comme étant une force par unité de longueur. La Figure I-2 permet traditionnellement d'illustrer ce phénomène : un film d'eau savonneuse est maintenu dans un cadre de longueur  $L$  dont l'un des côtés est une tige mobile.



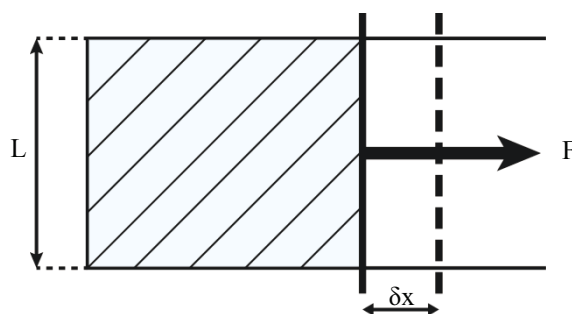


Figure I-2 : Schéma illustrant la tension de surface

Afin de déplacer la tige mobile d'une quantité  $\delta x$ , il faut appliquer une force  $F$  proportionnelle à la longueur  $L$ . Le travail fourni s'écrit alors :

$$\delta W = F\delta x = 2\gamma L\delta x \quad (\text{I-2})$$

Le facteur 2 correspond aux deux interfaces du film d'eau savonneuse avec l'air. Cela montre que  $\gamma$  est la force qui s'exerce par unité de longueur de la tige mobile et qu'elle est dirigée vers le liquide. L'unité employée pour la tension superficielle  $\gamma$  est le mN/m (S.I.).

### I.3 Paramètres influant sur la tension de surface

Physiquement, la tension superficielle d'un liquide est associée aux forces de cohésion internes qui s'exercent entre les molécules du liquide. Sa valeur peut varier selon la composition chimique du liquide, la présence d'un surfactant ou sa température.

Lorsque la température augmente, l'agitation moléculaire du liquide augmente et par conséquent sa cohésion diminue. Ceci engendre une diminution de la tension superficielle. Pour des variations modérées de température, la dérivée  $-\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T$  est liée à l'entropie de surface et elle est en général positive. Ainsi, la tension de surface diminue de manière monotone vers 0 à la température critique  $T_c$ . Par exemple, la tension de surface  $\gamma$  de l'eau est égale à :  $\gamma_{\text{eau}} (20^\circ\text{C}) = 72.94 \text{ mN/m}$  ;  $\gamma_{\text{eau}} (21.5^\circ\text{C}) = 72.75 \text{ mN/m}$  ;  $\gamma_{\text{eau}} (25^\circ) = 72.13 \text{ mN/m}$  [2, 4].

La présence d'un surfactant au niveau d'une l'interface eau/air abaisse sa tension superficielle. En effet, un surfactant est un composé amphiphile et donc il est composé d'une tête hydrophile (qui a une affinité avec l'eau) et d'une queue de longueur variable de nature hydrophobe. Par conséquent, après réorganisation moléculaire des surfactants, l'interface est composée alors par des molécules hydrophobes qui ont une tension de surface beaucoup plus faible que l'eau. Cette propriété permet de résoudre plusieurs problèmes physico-chimiques en particulier dans le domaine des détergents.

### I.4 La loi de Laplace

La tension de surface est à l'origine du saut de pression à travers une interface non plane. Cette différence de pression  $\Delta P$  entre la pression extérieure et la pression intérieure du liquide est donnée par la loi de Laplace (équation (I-3)) qui exprime  $\Delta P$  de part et d'autre d'un point de l'interface en fonction de la courbure moyenne de l'interface ( $1/R_1 + 1/R_2$ ) et de la tension superficielle  $\gamma_{LV}$  [5]:

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (I-3)$$

Quand la goutte est sphérique, les rayons  $R_1$  et  $R_2$  sont égaux ( $R_1 = R_2 = R$ ), alors la loi de Laplace s'écrit :

$$\Delta P = 2\gamma_{LV}/R \quad (I-4)$$

Cette pression de Laplace permet d'expliquer et de comprendre les phénomènes d'adhésion capillaire entre deux plaques, l'adhésion entre eux des cheveux ou des fibres ou l'ascension capillaire.

### I.5 Longueur capillaire

Une goutte de liquide de petite taille a une forme de calotte sphérique alors qu'une goutte de grande taille se déforme sous l'effet de la gravité et sa forme tend à se rapprocher plus d'une flaque que d'une sphère. Ainsi, il existe une longueur critique, appelée longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ , au-delà de laquelle l'effet de la gravité devient prépondérant devant les effets de la capillarité. L'égalité entre la pression de Laplace et la pression hydrostatique conduit à la longueur suivante :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (I-5)$$

où  $\rho$  et  $g$  sont respectivement la masse volumique et l'accélération de la pesanteur. Cette longueur  $\kappa^{-1}$  est de l'ordre de quelques millimètres, par exemple pour l'eau elle vaut  $\approx 2,7$  mm. Pour augmenter  $\kappa^{-1}$  et par conséquent observer des phénomènes capillaires à grande échelle, il faut se placer en microgravité.

Certains auteurs utilisent le nombre de Bond  $B_0$  pour mesurer l'importance relative des effets de la gravité et des effets dus à la tension superficielle [6–10]. Le nombre de Bond est un paramètre sans dimension qui peut être défini comme suit [6] :

$$B_0 = (V/V_{cap})^{2/3} \quad (I-6)$$

avec  $V$  et  $V_{cap}$  respectivement le volume de la goutte du liquide et le volume d'une goutte, du même liquide, sphérique de rayon  $\kappa^{-1}$ . D'une façon générale, le nombre de Bond s'écrit :

$$B_0 = \frac{\Delta P_{grav}}{\Delta P_{cap}} = \frac{\Delta \rho g h R}{\gamma_{LV}} \quad (I-7)$$

où  $h$  est la hauteur de la goutte,  $R$  le rayon de courbure de la goutte au sommet,  $\Delta \rho$  est la différence de densité entre le liquide et la phase environnante et  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

## II. Mouillage

Les phénomènes de mouillage interviennent lorsque trois phases non miscibles sont en présence : deux phases fluides et un substrat solide, ou trois phases fluides distinctes. On s'intéresse ici au cas d'un substrat solide (S) en présence de deux phases fluides, une gazeuse (V) et une liquide (L).

### II.1 Mouillage partiel, mouillage total [11–15]

Lorsqu'on dépose une goutte de liquide L (en coexistence avec la phase V) sur le substrat S, deux états de mouillage différents peuvent être rencontrés. Si le liquide ne s'étale pas et forme à l'équilibre une goutte qui se raccorde au substrat avec un angle  $\theta_0$ , on parle de mouillage partiel. Dans ce cas on appelle angle de contact l'angle  $\theta_0$  et ligne triple l'intersection des interfaces S/L, L/V et S/V. Si le liquide s'étale pour former un film macroscopique et uniforme qui sépare les phases gazeuse et solide, on parle de mouillage complet (Figure I-3).

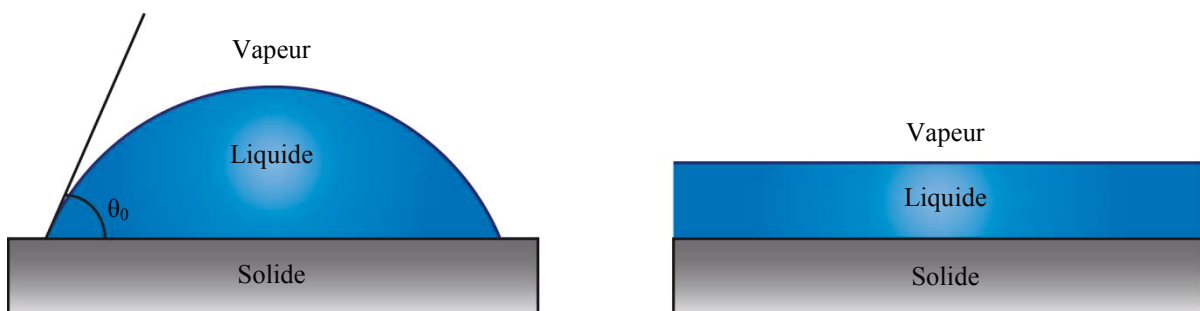


Figure I-3 : Les deux états de mouillage : mouillage partiel / mouillage complet

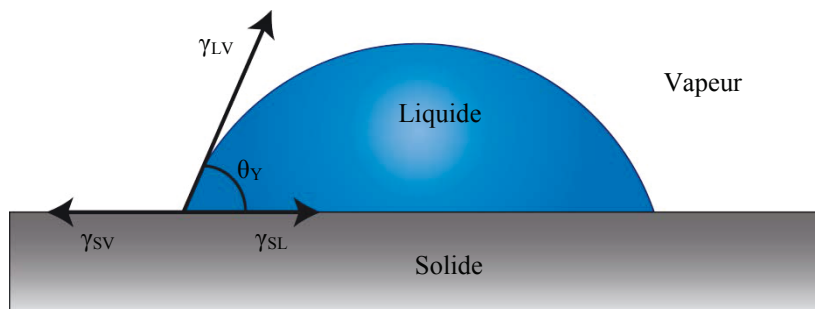
En introduisant les tensions superficielles  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{LV}$  associées respectivement aux interfaces solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz, on peut connaître l'état de mouillage d'équilibre du système. Pour cela, on introduit le paramètre d'étalement à l'équilibre  $S$  :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (I-8)$$

Le paramètre  $S$  est strictement négatif en cas de mouillage partiel et nul en cas de mouillage complet. En effet,  $S=0$  signifie que l'interface S/V a été remplacée par la superposition de l'interface S/L et L/V, d'où la présence d'un film de liquide. Par contre, un coefficient d'étalement négatif signifie que la présence de l'interface S/V est énergétiquement plus favorable que la superposition de deux interfaces S/L et L/V. Par conséquent, le liquide ne s'étale pas et forme à l'équilibre une goutte d'un angle de contact  $\theta_0$ . Si  $\theta_0 \leq \pi/2$  la surface est dite hydrophile, si  $\theta_0 > \pi/2$  la surface est dite hydrophobe. Certains auteurs utilisent plutôt le coefficient d'étalement initial qui fait intervenir les tensions interfaciales et superficielles des corps purs hors coexistence triphasique. Ce paramètre, hors équilibre, est utile pour étudier la dynamique de l'étalement.

## II.2 Relation de Young [16]

Une surface idéale est une surface rigide, parfaitement lisse et horizontale, homogène du point de vue chimique, insoluble et non réactive. Une goutte de liquide de faible volume, afin de minimiser l'effet de pesanteur, déposée sur une surface idéale adopte à l'équilibre une conformation en fonction des interactions entre les trois phases Solide, Liquide et Vapeur. À l'équilibre, le système minimise son énergie libre et dans le cas d'un mouillage partiel, la goutte prend la forme d'une calotte sphérique (Figure I-4).



*Figure I-4 : Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface idéale*

Ainsi, la relation de Young permet d'écrire l'angle de contact  $\theta_Y$ , formé par le raccordement du liquide avec le solide, en fonction des énergies interfaciales du système (équation (I-9)) [16].

$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{I-9})$$

avec  $\gamma_{SV}$  l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide,  $\gamma_{SL}$  l'énergie interfaciale solide-liquide et  $\gamma_{LV}$  la tension de surface du liquide en équilibre avec sa vapeur.

### II.3 Hystérésis de l'angle de contact

Une surface réelle contient souvent des défauts physiques et/ou chimiques. Ces défauts impliquent l'existence d'une gamme d'angles de contact statiques autorisés. En gonflant la goutte sans que la ligne de contact triple ne se déplace, l'angle de contact atteint une valeur maximale appelé angle d'avancée  $\theta_a$ . Dans le cas contraire, si on aspire le liquide présent dans la goutte, l'angle de contact va diminuer jusqu'à l'angle de recul  $\theta_r$  avant que la ligne triple ne décroche (Figure I-5) [17].

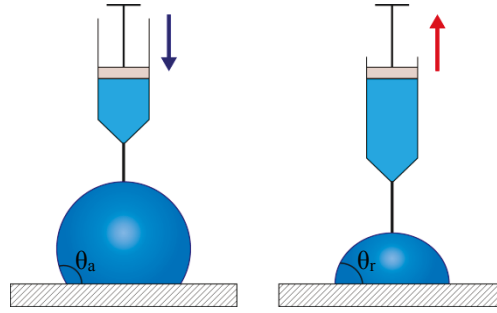


Figure I-5 : Mesure des angles d'avancée et de recul d'un liquide sur un substrat

Ce phénomène, appelé hystérésis, peut être quantifié par le paramètre suivant :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (\text{I-10})$$

Des grandeurs alternatives, empiriques et thermodynamiques, ont été proposées pour décrire l'hystérésis. Elle peut être déterminée par la différence des cosinus (équation (I-11)), utile pour comparer différentes surfaces avec un même liquide. L'hystérésis peut être calculée sous forme d'un rapport sans dimension désigné comme l'hystérésis réduite (équation (I-12)). En utilisant l'équation d'Young, le travail d'adhésion dû à l'hystérésis offre une définition thermodynamique (équation (I-13)). [17–19]

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta_r - \cos \theta_a \quad (\text{I-11})$$

$$H = (\theta_a - \theta_r) / \theta_a \quad (\text{I-12})$$

$$\Delta W = \gamma_L (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-13})$$

### II.3.1 Mise en évidence

Johnson et Dettre [20] ont mesuré les angles d'avancée et de recul d'une goutte d'eau sur une surface en cire hydrophobe. La rugosité du substrat  $r$ , très importante au départ, a été atténuée progressivement en recuisant le matériau. Ainsi, ils ont pu évaluer l'unique effet de la texture tout en gardant une composition chimique constante (Figure I-6).

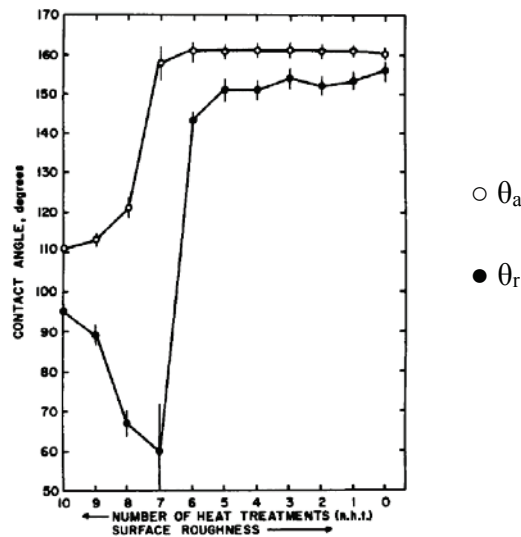


Figure I-6 : Évolution des angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de recuits et donc de la rugosité de la surface de cire hydrophobe [20]

L'effet de la rugosité  $r$  sur les angles de contact est considérable. En effet, l'approche de Johnson et Dettre met en évidence deux comportements de mouillage différents :

- Pour des faibles rugosités, l'angle d'avancée croît avec  $r$  alors que l'angle de recul diminue. Ainsi, l'hystérésis s'amplifie avec l'accentuation de la rugosité.
- À partir d'un certain seuil  $r_s$ , les deux angles augmentent brusquement jusqu'à une valeur de saturation et l'hystérésis devient, alors très faible, inférieure même à celle mesurée sur la plus lisse de ces surfaces. Dans ce cas, des poches d'air se forment sous la goutte. Celle-ci repose alors sur le haut des aspérités ainsi que sur ces poches d'air.

Nous présenterons, par la suite, les deux modèles classiques qui décrivent ces deux comportements de mouillage différents : modèle de Wenzel et modèle de Cassie-Baxter, après avoir présenté une méthode de mesure de cette hystérésis.

### II.3.2 Mesure de l'hystérésis sur un plan incliné

On considère une goutte, de volume constant, déposée sur un substrat solide fixé sur un plan mobile initialement horizontal. En inclinant le support, la goutte commence à se déformer et l'angle de contact de chaque côté change mais la ligne de contact triple reste figée. Au

moment qui précède immédiatement le glissement ou le roulement de la goutte sur la surface inclinée, on peut déterminer, en même temps, l'angle d'avancée  $\theta_a$  et l'angle de recul  $\theta_r$  ainsi que l'angle d'inclinaison critique  $\alpha_c$  appelé aussi angle de glissement (Figure I-7). Plus l'hystérésis est faible, plus  $\alpha_c$  est faible [18,19,21,22].

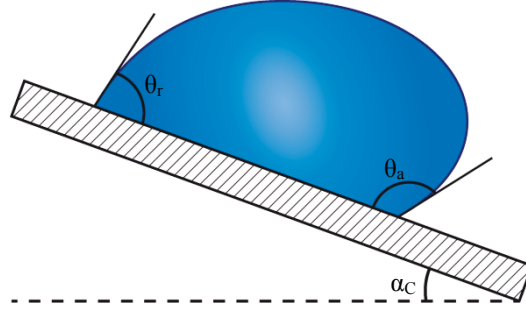


Figure I-7 : Angle d'avancée et de recul sur un plan incliné juste avant le début du mouvement de la goutte

Contrairement aux angles  $\theta_a$  et  $\theta_r$ , qui semblent être des paramètres caractéristiques de l'état de surface du solide, l'angle de glissement  $\alpha_c$  n'apparaît pas comme spécifique à la surface puisqu'il varie avec le volume de la goutte. En effet,  $\alpha_c$  peut ne pas exister si la goutte est trop petite ou si elle maintient son adhésion pour une inclinaison de  $180^\circ$  [23,24]. Ainsi, Callies et Quéré [23] définissent un autre paramètre de mouillage, nommé facteur de collage, qui contrôle le comportement anti-adhésif de la goutte sur un plan incliné. Il est donné par l'expression (I-14) et est considéré, dans leur étude, comme une propriété intrinsèque de la surface lorsque celle-ci est super hydrophobe.

$$\sigma = \Delta\theta \left( \pi - \left( \frac{\theta_a + \theta_r}{2} \right) \right)^2 \quad (\text{I-14})$$

La méthode du plan incliné permet aussi de remonter à la force nécessaire au glissement de gouttes de liquides sur des surfaces solides inclinées. En effet, une goutte en équilibre sur une surface inclinée faisant un angle  $\alpha_c$  avec le plan horizontal, est soumise à deux forces : son propre poids qui est la force motrice du glissement et la résultante des forces de tension superficielle en tout point de la ligne triple. Le bilan des forces projetées dans le plan du solide, juste avant que la goutte ne bouge, donne l'équation suivante [25] :

$$\rho V g \sin \alpha_c = F \quad (\text{I-15})$$

où  $V$  est le volume de la goutte,  $\rho$  la masse volumique de la goutte et  $F$  la projection de la résultante des forces de tension superficielle.

Plusieurs modèles ont été proposés, selon la déformation de la base de la goutte juste au moment où elle commence à bouger, permettant d'écrire  $F$  en fonction de l'hystérésis :

- Base de la goutte circulaire et peu déformée

C'est souvent le cas pour les surfaces super hydrophobes ayant une faible hystérésis. La force  $F$  s'écrit alors:

$$F = \gamma_L \pi R \sin\left(\frac{\theta_a + \theta_r}{2}\right) (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-16})$$

où  $R$  est le rayon de la goutte. Cette expression suppose que sur tout le périmètre avant de la goutte, l'angle de contact est  $\theta_a$ , et que sur tout le demi-périmètre arrière, l'angle de contact est  $\theta_r$  [23]. D'autres auteurs ont intégré les forces de tension superficielle tout le long du périmètre de la goutte ainsi ils ont obtenu l'expression suivante [19] :

$$F = \frac{2}{\pi} \gamma_L D_0 (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-17})$$

où  $D_0$  est le diamètre de la base de la goutte.

- Faible déformation de la base de la goutte :

Dans ce cas, la forme du contour peut être assimilée de façon satisfaisante à une ellipse. Ainsi, la base de la goutte est caractérisée par deux longueurs  $D_{//}$  et  $D_{\perp}$  qui sont respectivement la longueur parallèlement et la largeur perpendiculairement au sens du glissement mesurées juste avant que la goutte ne glisse. Extrand et al. [19] ont déterminé que  $D_{\perp}$  est la grandeur caractérisant le mieux la base de la goutte déformée et que la force de rétention  $F$  peut s'écrire :

$$F = \gamma_L D_{\perp} \left( 0.115 + 0.52 \frac{D_{//}}{D_{\perp}} \right) (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-18})$$

Elsherbini et al. [26–28] ont trouvé que le diamètre du cercle  $D_{eq}$  ayant la même aire que la base de la goutte est plus adéquat pour caractériser la déformation de la base de la goutte. Ils ont aussi obtenu une autre formule pour déterminer la force de rétention  $F$  (équation (I-19)) qui a donné un ajustement correct en reprenant les mesures faites par Extrand et al. [19].

$$F = 0.774 \gamma_L D_{eq} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-19})$$



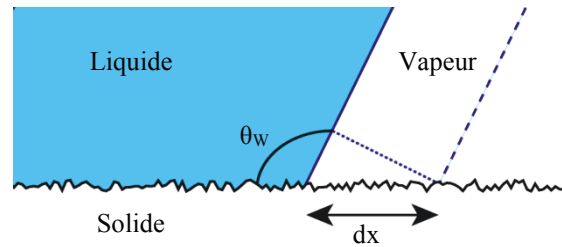
- Forte déformation de la base de la goutte

A des fortes déformations, la goutte devient plus allongée et a des bords parallèles. Dans ce cas, seules les forces de tension superficielle à l'avant et à l'arrière de la goutte interviennent. Furmidge [25] a proposé l'équation (I-20), pour le calcul de la force  $F$ , en supposant que lors d'un déplacement infinitésimal de la goutte, l'aire déplacée à l'avant est égale à celle balayée à l'arrière. Cette expression a été vérifiée et validée par Extrand et al. [19].

$$F = \gamma_L D_{\perp} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{I-20})$$

## II.4 Relation de Wenzel [29]

Wenzel a été le premier à modéliser l'effet de la rugosité du substrat sur l'angle de contact. On considère une goutte de liquide déposée sur une surface chimiquement homogène et rugueuse, et on suppose que le liquide formant la goutte épouse parfaitement le relief de la surface. Pour une telle surface, on définit le facteur de rugosité  $r$  du solide comme étant le rapport de l'aire de la surface réelle sur l'aire de la surface apparente, plane ( $r > 1$ ). En supposant que la goutte est très grande par rapport à l'échelle de la rugosité, Wenzel a proposé en 1936 une relation entre l'angle de contact apparent, noté  $\theta_w$ , et l'angle de contact statique  $\theta_Y$  mesuré sur la surface plane formée du même matériau.



**Figure I-8 : Modèle de Wenzel : angle de contact apparent  $\theta_w$  sur une surface solide rugueuse.**

Un petit déplacement  $dx$  de la ligne de contact parallèlement à la surface solide, (Figure I-8), est associé à une variation d'énergie du système  $dE_W$  qui s'écrit :

$$dE_W = r(\gamma_{SL} - \gamma_S)Ldx + \gamma_L \cos \theta_W Ldx \quad (\text{I-21})$$

où  $L$  est la longueur de la ligne triple.

Si on annule  $dE_W$  et on introduit la relation d'Young, on obtient alors la loi de Wenzel [29] :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad (\text{I-22})$$

Ainsi, le modèle de Wenzel montre que, la rugosité étant supérieure à 1, elle amplifie la qualité de mouillage du substrat vis-à-vis du liquide : une surface chimiquement hydrophile devient plus hydrophile et une surface hydrophobe devient plus hydrophobe. En revanche, on remarque que ce modèle autorise l'apparition d'une transition vers le mouillage nul ( $\theta_w=180^\circ$ ) lorsque  $r$  est suffisamment élevé ( $r > r_c$  avec  $r_c = 1/|\cos\theta_Y|$ ), chose qui n'a jamais pu être observée en pratique (comme évoqué dans l'expérience de Johnson et Dettre, Figure I-6) puisque au-delà d'une certaine valeur de rugosité, le liquide n'épouse plus le relief de la surface et des poches de gaz s'intercalent entre le liquide et la surface.

## II.5 Relation de Cassie-Baxter [30]

Cassie et Baxter se sont intéressés, au contraire de Wenzel, au mouillage d'une surface plane et lisse mais chimiquement hétérogène. On considère une surface constituée de deux espèces chimiquement différentes 1 et 2 respectivement caractérisées par des angles de contact statiques  $\theta_{Y1}$  et  $\theta_{Y2}$ . On note  $f_1$  et  $f_2$  les fractions de surface occupées par chacun de ces matériaux avec  $f_1 + f_2 = 1$  (Figure I-9).

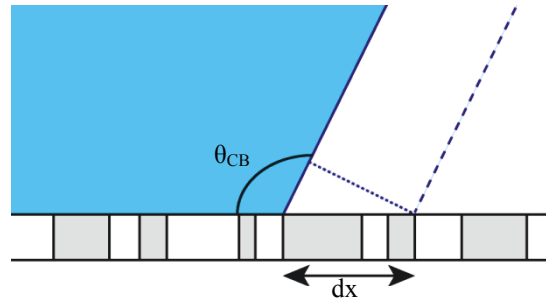


Figure I-9 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface lisse composite

On peut de nouveau évaluer la variation d'énergie de surface associée à un petit déplacement  $dx$  de la ligne triple sur le substrat, où cette fois la goutte est supposée très grande devant la taille des domaines de type 1 ou 2 :

$$dE_{CB} = f_1(\gamma_{S1L} - \gamma_{S1})Ldx + f_2(\gamma_{S2L} - \gamma_{S2})Ldx + \gamma_L \cos \theta_{CB} Ldx \quad (I-23)$$

La minimisation de l'énergie libre du système ( $dE_{CB}=0$ ), associée aux expressions de la loi d'Young pour chaque type de substrat, conduit ainsi à la relation de Cassie-Baxter [30].

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_{Y1} + f_2 \cos \theta_{Y2} \quad (I-24)$$

Ainsi l'angle de contact apparent  $\theta_{CB}$ , donné par une moyenne pondérée des cosinus des angles de chacun des constituants, est compris entre  $\theta_{Y1}$  et  $\theta_{Y2}$

### III. Mouillage d'une surface texturée

#### III.1 Expérience de Dettre et Johnson [31]

Dettre et Johnson ont montré que le modèle de Wenzel a ses limites. Pour cela, ils ont étudié la mouillabilité d'une surface sinusoïdale idéale ayant une longueur d'onde fixe mais une amplitude qui augmente progressivement (Figure I-10).

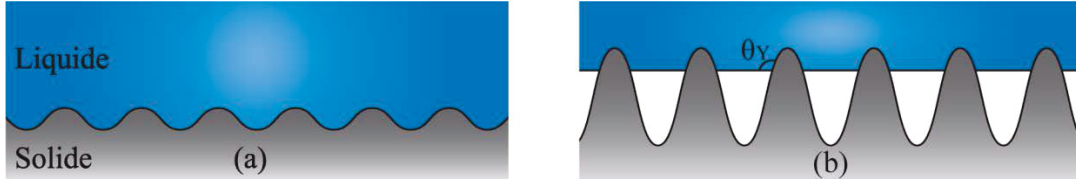


Figure I-10 : Évolution de la mouillabilité d'une surface selon l'amplitude de la rugosité

Pour des faibles amplitudes, le liquide épouse parfaitement la surface et donc le modèle de Wenzel est vérifié (Figure I-10-a). Par contre, au-delà d'une certaine rugosité, des poches d'air se forment entre la goutte et la surface ainsi le liquide repose sur un substrat composite formé par les sommets des aspérités et les poches d'air piégées. Cette configuration est nommée de manière imagée l'état fakir (Figure I-10-b). La ligne de contact du liquide sur le solide se place alors à une position telle que l'on retrouve l'angle d'équilibre  $\theta_Y$ , une surface étant idéale à très petite échelle.

#### III.2 Angle de contact apparent à l'état fakir (Cassie-Baxter)

On considère une surface texturée modèle, caractérisée par la planéité des sommets des aspérités solides et des interfaces liquide-air, sur laquelle une goutte de liquide est à l'état fakir (Figure I-11). L'angle de contact apparent  $\theta^*$  peut être calculé grâce au modèle de Cassie-Baxter. En choisissant le solide comme le substrat 1 et l'air comme substrat 2, on a  $\theta_1 = \theta_Y$  et  $\theta_2 = \pi$  et  $f_1 = \phi_S$  qui est définie comme la fraction de la surface de solide en contact avec le liquide. Ainsi, les équations (I-23) et (I-24) deviennent :

$$dE_{Fakir} = [\phi_S(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma(1 - \phi_S) + \gamma \cos \theta^*] L dx \quad (I-25)$$

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_S(\cos \theta_Y + 1) \quad (I-26)$$

L'expression (I-26) montre bien qu'en augmentant la porosité (c.à.d. en diminuant  $\phi_S$ )  $\theta^*$  augmente; ainsi l'effet hydrophobe du solide s'accroît sans pour autant atteindre la limite du mouillage nul ( $\theta^* = 180^\circ$ ). Théoriquement, cette limite ne peut être atteinte que si  $\theta_Y$  s'approche de  $180^\circ$ , ce qui n'est pas réalisable en pratique, ou si la fraction de solide en contact  $\phi_S$  tend vers 0.

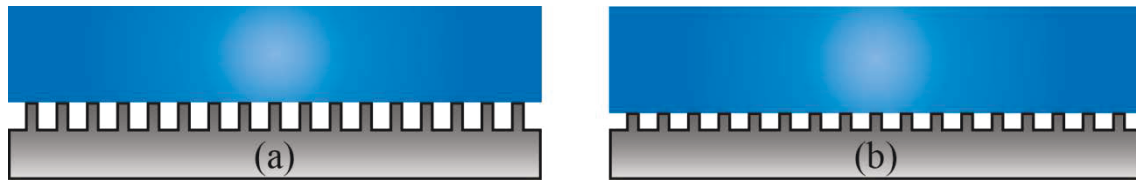


Figure I-11 : Mouillage composite : mouillage d'une surface texturée

Il faut noter que la rugosité  $r$  d'une surface et la fraction de surface solide en contact avec le liquide  $\phi_s$  sont deux paramètres complètement indépendants. Les deux surfaces schématisées dans la Figure I-11 ont la même fraction  $\phi_s$  mais une rugosité différente. Par conséquent, pour avoir une goutte à l'état fakir, la surface texturée n'a pas nécessairement besoin d'être très rugueuse, à condition que la texture soit conçue de telle sorte qu'elle favorise le piégeage de l'air. Même avec une surface hydrophile, on peut avoir l'état fakir si la texture est constituée de motifs en forme de champignon, avec des surplombs sur lesquels la ligne de contact peut être épinglée. [32–34].

De manière plus générale, l'angle de contact apparent  $\theta^*$  d'une goutte de liquide, posée sur une surface texturée quelconque et piégeant de l'air, peut être calculé à l'aide de la relation de Cassie-Baxter sous sa forme générale [35–37] :

$$\cos \theta^* = r_f f \cos \theta_Y + f - 1 \quad (\text{I-27})$$

où  $f$  est la fraction de la surface projetée de la surface solide qui est mouillée par le liquide, et  $r_f$  est la rugosité de la surface mouillée. Si  $f=1$  alors  $r_f = r$  et on retrouve alors la relation de Wenzel.

### III.3 Configuration de mouillage favorable

Nous avons vu que quand on pose une goutte de liquide sur une surface hydrophobe texturée, la goutte peut être soit à l'état Wenzel (Figure I-12-a) soit à l'état fakir (Figure I-12-b).

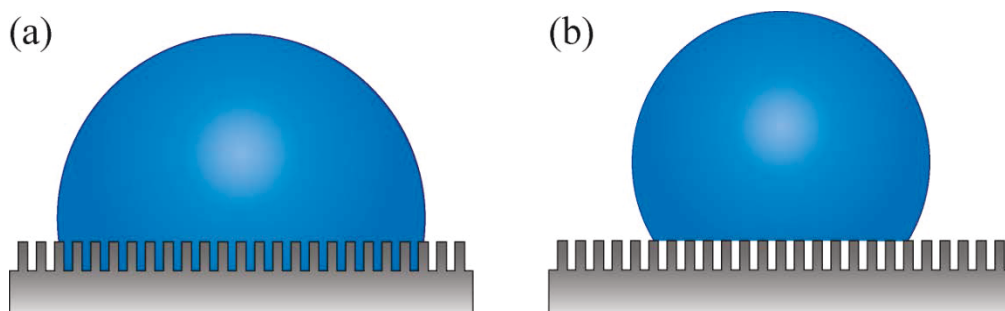


Figure I-12 : Deux configurations de mouillage possibles sur une surface texturée : (a) état Wenzel, (b) état fakir

Pour déterminer lequel des deux modèles est pertinent pour décrire le mouillage sur une surface hydrophobe texturée donnée ( $\theta_Y$ ,  $r$  et  $\phi_s$  fixés), on peut évaluer la stabilité relative des deux états. Thermodynamiquement, l'état fakir est plus favorable si la variation d'énergie exprimée par l'équation (I-25) est inférieure à celle qui conduit à la relation de Wenzel, donnée par l'équation (I-21). Par conséquent, la condition de stabilité de l'état « Fakir » est donnée par la relation suivante :

$$\cos \theta_Y < \cos \theta_C \text{ avec } \cos \theta_C = \frac{\phi_s - 1}{r - \phi_s} \quad (\text{I-28})$$

Ainsi, pour que l'état fakir soit stable, le solide doit être suffisamment hydrophobe ( $\theta_Y \gg \pi/2$ ). Cette condition est moins restrictive si le facteur de rugosité du solide  $r$  est assez grand. Plus précisément, il doit être plus grand que  $1/|\cos \theta_Y|$  [32,38,39].

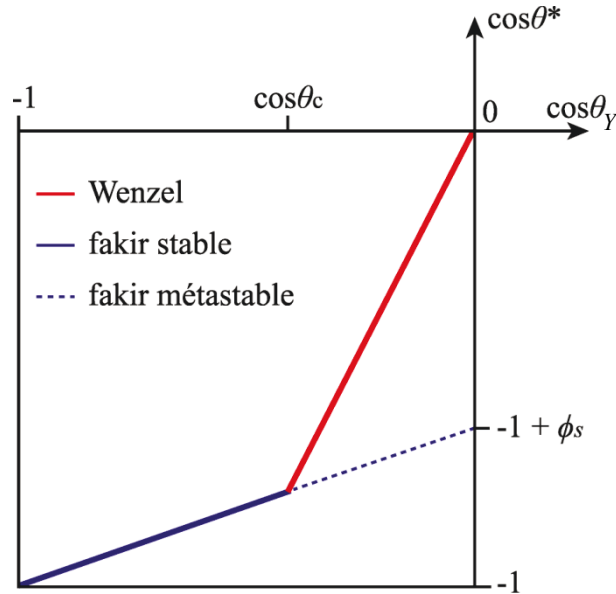


Figure I-13 : Les deux régimes d'hydrophobicité

La Figure I-13 représente les deux régimes possibles, Wenzel et Cassie-Baxter, pour une surface hydrophobe. Si  $\theta_Y > \theta_C$  la goutte favorise l'état fakir. Par contre, si  $\pi/2 < \theta_Y < \theta_C$ , l'angle de contact apparent  $\theta^*$  de la goutte est donné par la relation de Wenzel. Cependant, le régime de Cassie-Baxter peut aussi être observé pour une hydrophobicité modérée ( $\theta_Y < \theta_C$ ) en dépit d'une énergie plus élevée. Cette situation est métastable et elle est représentée par une ligne pointillée.

### III.4 Configuration de mouillage défavorable

En plus des deux états Wenzel et Cassie-Baxter présentés précédemment, renforçant l'hydrophobicité, un autre état est souvent rencontré, particulièrement dans le cas du

mouillage forcé : l'état « Cassie imprégné ». Cet état est obtenu lorsque le liquide a imprégné la structure sur une zone dépassant la surface de contact de la goutte (Figure I-14 c). Les pores de la structure sont alors remplis d'eau. La goutte est alors posée sur une surface composée de solide et d'eau, à comparer à l'état Cassie-Baxter (Figure I-14a) où elle est composée de solide et d'air.

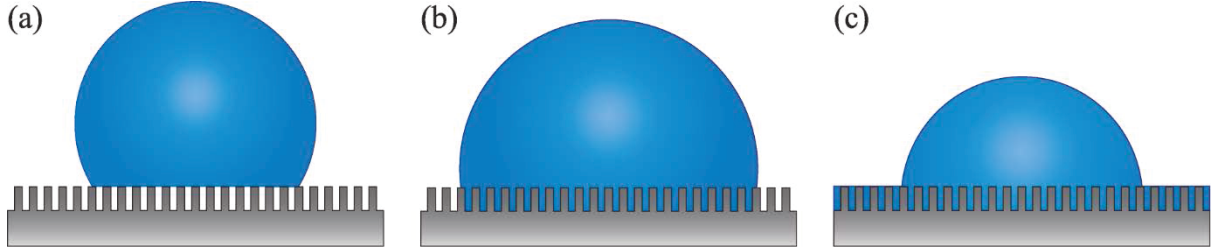


Figure I-14 : Différents états d'une goutte de liquide sur une surface poreuse ; (a) Cassie-Baxter ; (b) Wenzel ; (c) Cassie imprégné

En choisissant alors le solide et l'eau respectivement comme le substrat 1 et 2, on a  $\theta_1 = \theta_Y$  et  $\theta_2 = 0$ . Ainsi, l'équation (I-24) devient :

$$\cos \theta^* = 1 + \phi_s(\cos \theta_Y - 1) \quad (\text{I-29})$$

L'angle de contact apparent, dans cette configuration, est inférieur à l'angle de contact de Young. La surface est alors moins hydrophobe que si elle était parfaitement lisse.

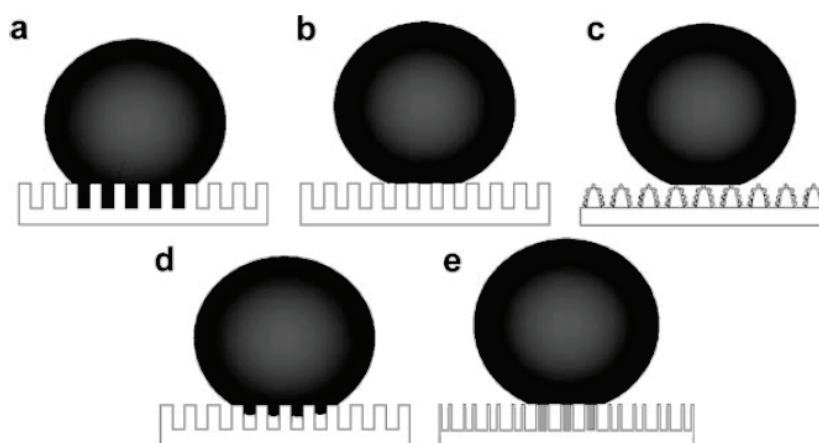
### III.5 Conclusion

Dans le cas d'une surface hydrophobe plane, la chimie des solides ne peut pas générer un angle  $\theta^*$  au-delà de  $120^\circ$ . Pour y parvenir, la texturation de la surface est nécessaire ainsi on peut atteindre des angles de contact allant jusqu'à  $178^\circ$  [38,40]. Deux scénarios peuvent expliquer ce phénomène: soit le liquide suit la topographie de la surface (modèle de Wenzel) ; soit l'air reste piégé en dessous du liquide et donc la goutte se trouve partiellement sur l'air (modèle Cassie-Baxter ou état fakir). Cet état est thermodynamiquement stable si  $\theta_Y > \theta_C$  ( $\cos \theta_C = \phi_s - 1/r - \phi_s$ ). Pour cela, la surface doit être suffisamment hydrophobe ou très rugueuse ( $r > 1/|\cos \theta_Y|$ ) si elle est moins hydrophobe. L'état fakir peut aussi exister même si  $\theta_Y < \theta_C$  mais dans ce cas il est métastable. Tout cela laisse à penser que toutes les texturations sont loin d'être équivalentes. Il est donc important de concevoir des textures qui, non seulement incitent le piégeage de l'air, mais qui rendent aussi cet état plus stable que l'état Wenzel.

## IV. Les surfaces super hydrophobes

### IV.1 Définition

En général, les surfaces avec un angle de contact statique supérieur à  $150^\circ$  sont définies comme étant des surfaces super hydrophobes. Cependant, une goutte posée sur une telle surface peut être à l'état Wenzel, à l'état Cassie-Baxter ou dans une des configurations intermédiaires possibles, ceci est dû à l'hétérogénéité chimique et physique de la surface (Figure I-15) [41,42]. Ainsi, même avec un angle de  $150^\circ$ , il se peut que la goutte s'accroche fortement à la surface.



*Figure I-15 : Différents états de surfaces super hydrophobes : a) Wenzel, b) Cassie-Baxter, c) état « Lotus », d) état transitoire entre l'état Wenzel et l'état Cassie-Baxter, e) état « Gegko » sur une surface de nanotubes de PS [41]*

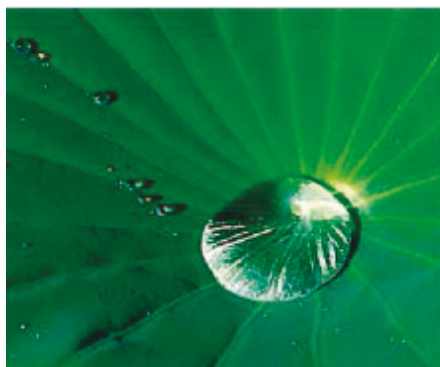
Plusieurs auteurs définissent une surface super hydrophobe comme étant une surface sur laquelle une goutte n'adhère pas et commence à rouler (avec un peu de glissement) dès une petite inclinaison de la surface fournissant la capacité d'auto-nettoyage connue comme l'effet "Lotus". Ainsi, une surface super hydrophobe est définie avec deux paramètres qui sont l'angle de contact statique qui doit être supérieur à  $150^\circ$  et une hystérèse très faible, de l'ordre de  $10^\circ$  voire  $5^\circ$  [38,43–46]. D'autres auteurs utilisent l'angle de glissement comme deuxième critère pour définir ce genre de surface [47,48].

### IV.2 Surfaces naturelles [42,49–60]

Des nombreuses surfaces biologiques sont connues, depuis des milliers d'années, pour être super hydrophobes et autonettoyantes. Dès les années 1940, plusieurs chercheurs ont examiné la sauvagine et les insectes afin de comprendre la répulsion de l'eau. Aujourd'hui, la feuille de lotus (*Nelumbo Nucifera*), qui est considérée par certaines cultures asiatiques et surtout les sociétés bouddhistes comme « sacrée » en raison de sa pureté, est l'exemple classique le plus



frappant et le plus étudié des surfaces naturelles super hydrophobes et autonettoyantes. Quand la pluie tombe sur une feuille de lotus, les gouttes d'eau roulent, en prenant toute la saleté et les débris avec elles. Cette capacité de faire perler complètement l'eau et ainsi laver très efficacement les contaminations est appelé « l'effet Lotus » (Figure I-16).



**Figure I-16 : Goutte d'eau sur une feuille de lotus [54]**

Du point de vue biologique, l'effet Lotus joue un rôle important dans la défense contre la fixation des pathogènes à la surface des feuilles. En effet, la plupart des organismes pathogènes ont besoin d'eau pour la germination et peuvent infecter les feuilles seulement en présence d'eau [42,53,55–57].

On observe aussi l'effet « Lotus » sur de nombreuses autres espèces de plantes, par exemple les plantes cultivées, y compris la famille du chou (*brassica*), petits pois (*Pisum sativum*) et Taro (*Colocasia esculenta*) et les plantes ornementales y compris le manteau de Notre-Dame (*Alchemilla vulgaris*) ou Lupin (*Lupinus*) ou aussi la grande Capucine (*Tropaeolum majus*) (Figure I-17).



**Figure I-17 : Gouttelettes d'eau sur des feuilles de grande Capucine, le manteau de Notre-Dame et le Lupin [49].**

Dans le règne animal, l'effet « Lotus » a été également mis en évidence et a permis d'expliquer certaines fonctionnalités spéciales telle que la propriété antibuée des yeux de moustiques ou la collecte d'eau potable dans un environnement aride pour les coléoptères désertiques comme le *Stenocara*. Heureusement, les ailes de certains insectes comme le



papillon sont imperméables à l'eau sinon les forces capillaires les ferait coller ensemble et l'empêcheraient ainsi de voler. La propriété de non-mouillant permet également à d'autres insectes de marcher sur l'eau grâce à leurs pattes super hydrophobes (Figure I-18).

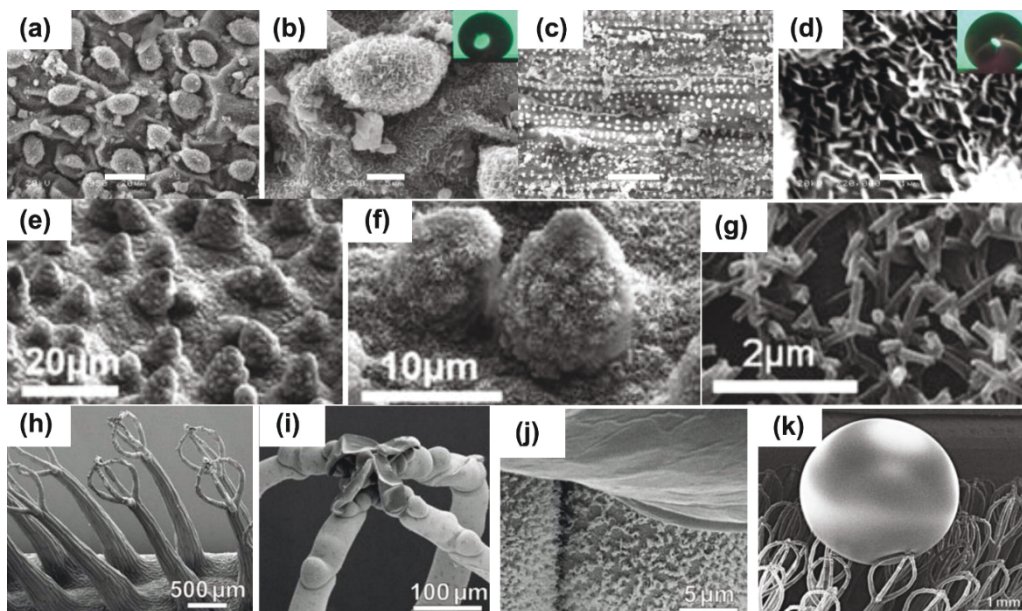


*Figure I-18 : Araignée d'eau sur une surface d'eau (gauche), Stenocara récupérant de l'eau potable (droite)*

Le terme effet « Lotus » a été inventé, dans les années 1970, par les biologistes Neinhuis et Barthlott lors de leurs études de microscopie électronique à balayage sur la feuille de lotus et sur environ 200 autres plantes autonettoyantes. Ils ont pu ainsi relier leurs propriétés hydrophobes à leurs rugosités spécifiques. L'étude MEB de la feuille de Lotus montre que la surface est recouverte de protubérances ou plus précisément de papilles (cellules épidermiques papilleuses) qui ont une forme d'hémisphéroïdes allongés. Ces papilles sont recouvertes d'une structure secondaire de tubes cristalloïdes de cire épicuticulaires qui se projettent orthogonalement vers l'extérieur. Les cristaux de cire créent alors une nano rugosité en plus de la microrugosité créée par les papilles (Figure I-19 e-g). L'angle de contact d'une goutte d'eau sur la cire est de  $95^\circ$  à  $110^\circ$  alors que sur la feuille de lotus est de  $164^\circ$ . Ainsi la propriété d'auto-nettoyage des feuilles de lotus est attribuée à la cire hydrophobe associée à l'architecture hiérarchique de la texturation micro / nanométrique.

Neinhuis et Barthlott ont observé divers types et formes de cristaux de cire sur d'autres feuilles de plantes autonettoyantes et qui sont micro / nano texturées. La feuille de taro possède une texturation de surface caractérisée par des protubérances micrométriques elliptiques réparties uniformément sur la surface et de nombreuses épingle nanométriques disséminés sur toute la surface (Figure I-19 a et b). L'angle de contact statique d'une goutte d'eau est d'environ  $159^\circ$  et l'angle de glissement est de  $3^\circ$ . Sur les feuilles de riz, l'angle de glissement d'une goutte d'eau varie de  $3^\circ$  à  $12^\circ$  selon la direction. Ceci est dû à la texturation anisotrope des feuilles de riz (Figure I-19 c et d) : les papilles micrométriques sont rangées parallèlement à la longueur de la feuille avec d'innombrables épingle nanométriques

réparties sur la surface entraînant une structure anisotrope double. Les feuilles de fougère d'eau, quant à elles, sont couvertes de poils en forme de batteur d'œufs, résultant de la coalescence de quatre poils formant un bouchon, revêtus de cristaux de cire nanoscopiques (Figure I-19 h-k). Toute la surface de la feuille est recouverte de cire sauf ce bouchon qui présente des propriétés hydrophiles.



**Figure I-19 : Photos MEB de certaines structures hiérarchiques de quelques feuilles de plantes : (a et b) feuille de taro, (c et d) feuille de riz, (e) Lotus, (f et g) montrent la micro et la nano structure du lotus, (h) structure en forme de batteur d'œufs de la feuille de fougère d'eau, (i) cellules terminales effondrées formant un bouchon, (j) les cristaux de cire couvrant toute la surface sauf des cellules terminales, (k) photo MEB à basse température d'une feuille congelée avec la gouttelette d'une solution de glycérol d'eau ; dans l'encadré de (b et d) l'angle de contact de l'eau est représenté. La barre d'échelle est de 20 µm en (a), 5 µm en (b), 50 µm en (c) 1 µm en (d), respectivement [55].**

Ainsi, les surfaces superhydrophobes naturelles peuvent être classées en deux familles : la rugosité à l'échelle nanométrique joue un rôle important, par exemple, la feuille de lotus perdrait ses propriétés hydrofuges si la nanostructure était retirée. La deuxième classe de matériaux super hydrophobes naturels, s'appuie sur l'existence des poils microscopiques comme dans le cas du manteau de Notre-Dame ou de la fougère d'eau ou aussi des pétales de rose [53,57,59,60]. L'absence d'une des deux échelles de rugosité engendre généralement une hystérèse très prononcée même si l'angle de contact est supérieur à 150° et par conséquent nous n'avons plus un effet « Lotus » [41].

Au final, la nature a développé des structures hiérarchiques (micro / nano texture) afin d'obtenir des surfaces à effet « Lotus ». Ces différentes structures hiérarchiques favorisent la formation de poches d'air sous la goutte qui, du coup, se trouve assise sur les sommets des nanostructures. Par conséquent, l'aire de contact entre la goutte et la surface est très faible ce

qui engendre bien évidemment un angle de contact statique très élevé mais aussi une très faible hystérésis et une force d'adhérence négligeable ; ainsi la surface est autonettoyante.

### **IV.3 Surfaces biomimétiques [42,44,47,49,51,55,58–65]**

La nature est une école et une source d'inspiration pour les scientifiques, les ingénieurs et les êtres humains en général. Au cours des dernières décennies, beaucoup de travaux ont été consacrés à la fabrication de matériaux multifonctionnels avec des structures multi-échelles en imitant les surfaces super hydrophobes naturelles. Le développement des nanosciences et les nanotechnologies, depuis les années 1990, a donné une impulsion importante en utilisant des techniques de nano fabrication. De nombreuses études ont confirmé que la combinaison de la rugosité hiérarchique avec un matériau de faible énergie de surface conduit à une surface autonettoyante.

Divers matériaux biomimétiques ont trouvé des applications pratiques telles que des dispositifs biomédicaux, la séparation des liquides, des revêtements autonettoyants pour les fenêtres ou les panneaux solaires, les peintures extérieures des bâtiments et des navires, des ustensiles, des tuiles, des textiles, la réduction de l'écoulement turbulent dans les conduites de transport d'eau.

Les surfaces biomimétiques peuvent être fabriquées en utilisant deux types d'approches: la création de structures hiérarchiques (via une démarche ascendante ou descendante) sur des substrats hydrophobes, ou la modification chimique d'une surface structurée hiérarchique avec un matériau à faible énergie de surface ou une combinaison des deux. Diverses techniques ont été développées pour produire une variété de forme d'éléments de surface sur différentes échelles de longueur. En voici quelques-unes.

- Lithographie

Les deux méthodes les plus utilisées sont la photolithographie, où une couche est éclairée à travers un masque à motifs pour activer les zones et la lithographie douce, qui est la version à petite échelle de l'impression de contact. La lithographie est relativement chère mais elle permet de contrôler la structure et la morphologie de surface. Des surfaces texturées avec des piliers de différentes formes ont pu être préparées (Figure I-20). Celles-ci ont principalement été utilisées pour étudier les théories de mouillage. L'avantage pour les théoriciens est que les valeurs des paramètres géométriques de motifs et leur symétrie peuvent être modifiées pour étudier les effets de ces changements sur les propriétés physiques des surfaces.

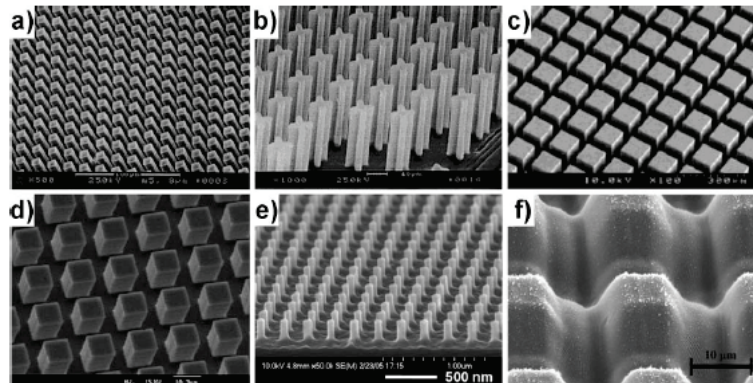


Figure I-20 : Différentes surfaces texturées réalisées par lithographie [66]

Ainsi, ils ont pu montrer que le paramètre principal qui détermine l'angle de contact d'une goutte sur une surface rugueuse hydrophobe est la fraction de solide  $f_s$  en contact avec le liquide et non pas la rugosité de la surface elle-même. Autre résultat très intéressant, lorsque les surfaces sont super hydrophobes, la relation de Cassie-Baxter est relativement vérifiée pour l'angle d'avancée indépendamment de la géométrie des plots. Seule la structure en bandes de la surface engendre une anisotropie du mouillage et l'angle calculé par l'équation de Cassie-Baxter est alors compris dans l'intervalle des mesures de  $\theta_a$  parallèlement et perpendiculairement aux bandes [33,67]. L'autre avantage de la photolithographie est qu'il s'agit d'un processus de micro-ingénierie standard qui peut facilement être intégré dans la fabrication de dispositifs.

- Moulage (Templating)

Un motif ou une forme d'une surface, que ce soit en 2D ou en 3D, peut être reproduite en utilisant un procédé de moulage, dans lequel un matériau est imprimé, comprimé ou cultivé contre les vides du modèle. Souvent ce dernier est ensuite retiré, laissant l'inverse de sa configuration, ce qui peut être utilisé comme matrice pour réaliser une reproduction de l'original (Figure I-21).

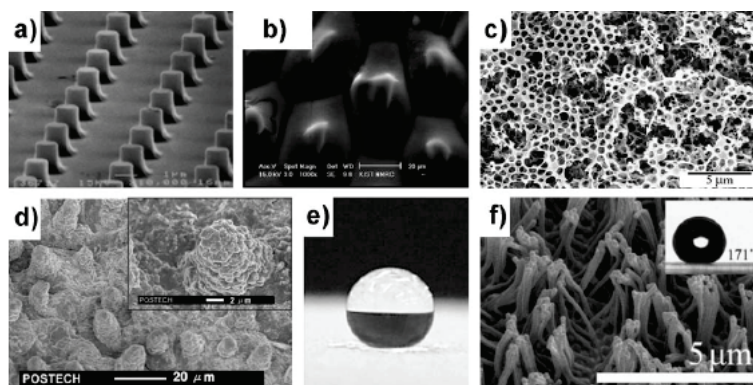


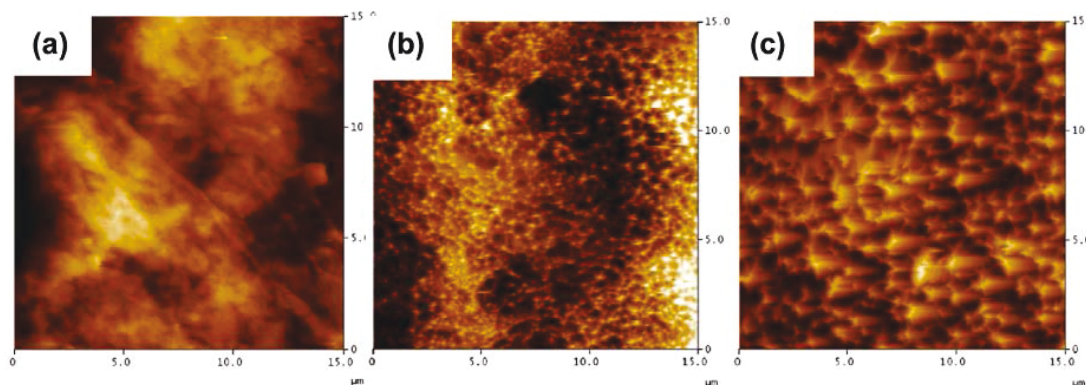
Figure I-21 : Différentes surfaces fabriquées par moulage [66]



Cette technique a été utilisée pour copier les surfaces naturelles, telles que des feuilles et des ailes d'insectes. L'avantage de cette technique est qu'elle est rapide, reproductible et de très faible coût.

- Gravure

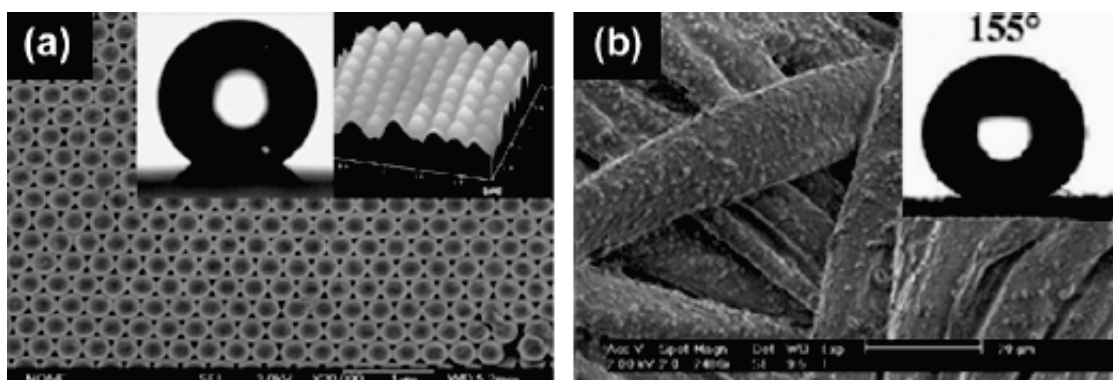
La gravure augmente souvent la rugosité d'une surface et peut être utilisée pour générer des surfaces super-hydrophobes (Figure I-22). N'importe quel type de gravure qui augmente la rugosité peut être utilisé, y compris la gravure à l'acide des métaux, la gravure par plasma de polymères et la gravure au laser de matériaux inorganiques. De nombreuses combinaisons sont possibles et cette technique est souvent combinée avec d'autres pour créer une rugosité multi-échelle.



**Figure I-22 : Images AFM d'échantillons de PTFE non traités (a) et traités par plasma : (b) A.C.A. = 126.2°, (c) A.C.A.=152.8°, A.C.A.=angle de contact d'une goutte d'eau [55]**

- Procédé sol-gel

Ce procédé permet de fabriquer des surfaces super hydrophobes sur divers substrats solides : métal, verre, plaquette de silicium, polymères mais aussi bois et textiles (Figure I-23).



**Figure I-23 : Photo MEB de surfaces super hydrophobes réalisées avec le procédé sol-gel, (a) : un film colloïdal fabriqué à partir de billes de latex, (b) : un textile en coton recouvert avec des particules de PDMS. [59]**

Dans un procédé sol-gel classique, le précurseur est transformé en un matériau vitreux par une série de réactions d'hydrolyse et de polycondensation. En faisant varier les conditions du système et des mélanges de la réaction, la rugosité de la surface peut être contrôlée.

Certaines techniques engendrent une rugosité multi-échelles aléatoire. Cette dernière peut varier parfois considérablement en taille, orientation et distribution. Ainsi, la caractérisation et la corrélation entre la rugosité multi-échelle et les propriétés globales des surfaces biomimétiques deviennent difficiles. Les différentes techniques utilisées pour la réalisation des surfaces biomimétiques peuvent être classées en cinq grandes familles (Tableau I-1).

Grâce à ces techniques et aux différentes combinaisons possibles entre elles, plusieurs chercheurs ont pu réaliser des surfaces autonettoyantes. Par exemple, Bhushan a pu fabriquer des structures hiérarchiques par la réplcation d'une surface de silicium à motif à l'aide d'une résine époxy et par la recristallisation, par auto-assemblage, de la cire tubulaire de la feuille de lotus. L'angle de contact statique est de  $173^\circ$  ( $164^\circ$  pour la feuille de lotus) avec une hystérésis de  $2^\circ$  [65]. D'autres chercheurs ont pu réaliser une surface biomimétique par voie chimique ayant un angle de contact de  $175^\circ$  à l'aide des nanofibres de Polyaniline [42]. Mais l'angle de contact d'une goutte d'eau le plus élevé obtenu est de  $178^\circ$  mesuré sur un réseau dense des nanoparticules d'hydroxyde de cobalt cristallins enduit par l'acide dodécanoïque [66].

*Tableau I-1 : Techniques de fabrication pour la création de micro / nano rugosité*

<b><i>Lithographie</i></b>	<b><i>Gravure</i></b>	<b><i>Déformation</i></b>	<b><i>Déposition</i></b>	<b><i>Transfert</i></b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Photo</li> <li>- Faisceau d'électrons</li> <li>- Rayon X</li> <li>- Douce</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plasma</li> <li>- Laser</li> <li>- Chimique</li> <li>- Electrochimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Élongation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorption d'enduction</li> <li>- Enduction centrifuge</li> <li>- Revêtement par pulvérisation</li> <li>- Auto-assemblage</li> <li>- Electrochimique</li> <li>- Dépôt chimique en phase vapeur</li> <li>- Plasma</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coulage</li> <li>- Nanoimpression</li> </ul>

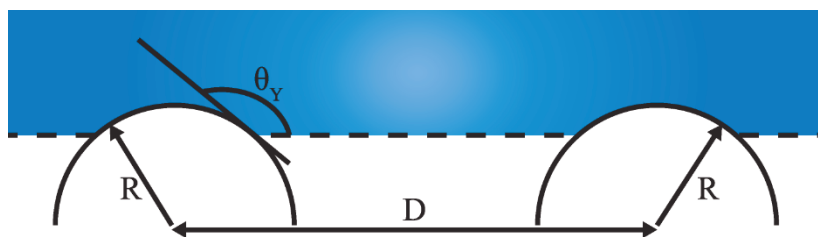
Le Tableau I-2 résume les avantages et les inconvénients des différentes techniques de fabrication des surfaces biomimétiques répandues.

*Tableau I-2 : Avantages et inconvénients des différentes techniques de fabrication*

<b><i>Techniques</i></b>	<b><i>Avantages</i></b>	<b><i>Inconvénients</i></b>
Lithographie	Précision, grande surface	Processus lent, coût élevé
Gravure	Rapide	Contamination chimique, moins de contrôle
Déposition	Flexibilité, pas cher	Peut-être à haute température, moins de contrôle
Auto-assemblage	Flexibilité, pas cher	Exige un précurseur approprié

#### IV.4 Surfaces textiles

La super hydrophobicité est une technologie bien établie et bien comprise dans l'industrie textile dès les années 1940 comme le prouve Schuyten et al. qui ont publié une analyse en deux parties en 1948 avec plus de 330 références à des méthodes chimiques [68,69]. Cependant, cette technologie est tombée en désuétude pendant plusieurs années avant de revenir actuellement au goût du jour. Par exemple, les équations de Wenzel et de Cassie-Baxter ont toutes les deux été établies à partir de l'examen de la mouillabilité de surfaces textiles. Les recherches biologiques récentes ont approfondi la compréhension de l'effet de la nanostructure sur la mouillabilité de la surface.



*Figure I-24 : Liquide déposé sur des cylindres de rayon R espacés d'une distance D*

La rugosité due à la structure textile, à elle-seule, permet déjà l'amélioration de l'hydrophobicité. En modélisant la structure textile simplement par une surface comportant des cylindres dont les centres sont espacés d'une distance D (Figure I-24) l'angle de contact apparent, calculé à partir de la formule (I-24), devient [70]:

$$\cos \theta_{CB} = \frac{2R(\pi - \theta_Y)}{D} \cos \theta_Y + \frac{2R \sin \theta_Y}{D} - 1 \quad (\text{I-30})$$

Dans le cas où la structure d'une armure toile est schématisée comme sur la Figure I-25, la distance entre deux sommets de rugosité est  $D = 2\sqrt{3}R$ . L'angle de contact apparent, sur une surface dont l'angle de Young vaut  $110^\circ$ , prend une valeur de  $134^\circ$  grâce à cette rugosité.

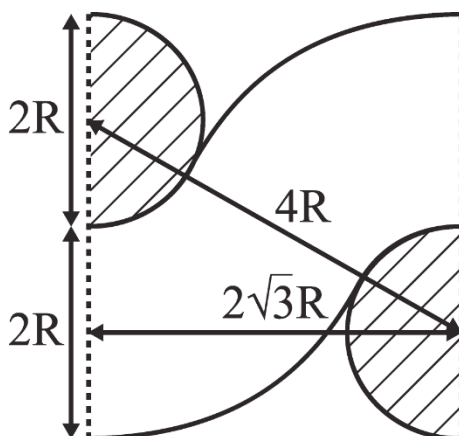


Figure I-25 : Vue en coupe transversale d'une armure toile

En prenant en compte la double échelle de rugosité provoquée par les fibres, considérée par simplification comme des cylindres placés côte-à-côte, la formule précédente est utilisée en remplaçant  $\theta_Y$  par l'angle de contact apparent dû à la présence des fibres  $\theta_1^{CB}$ . Ce dernier angle est obtenu lui-même en utilisant la même formule dans le cas où  $D = 2R$ . En prenant à nouveau l'exemple où  $\theta_Y = 110^\circ$  alors  $\theta_1^{CB} = 119^\circ$  et donc  $\theta_2^{CB} = 142^\circ$ . La double échelle de rugosité améliore donc bien, de manière importante, l'hydrophobicité.

La stratégie générale pour fabriquer des textiles autonettoyants est de traiter les fibres textiles avec des revêtements hydrophobes pour avoir un  $\theta_Y$  le plus grand possible puis d'ajouter une deuxième rugosité à une échelle plus petite. Les avancées technologiques récentes ont permis de produire de nombreuses structures à échelle nanométrique bien contrôlée permettant d'obtenir des textiles super hydrophobes et d'améliorer la robustesse de cette propriété. Un brevet publié en 1945 détaille la procédure de revêtement du papier ou du textile par du silicone pour le rendre hydrophobe [66]. Gao et McCarthy ont récemment montré que cette méthode peut être utilisée pour produire une «feuille de lotus artificielle» avec deux tissus de polyester comme substrat [71]. Les deux tissus de polyester, un polyester classique  $^C$ PF (Figure I-26-a) et l'autre tissu de polyester en microfibres  $^M$ PF (Figure I-26-b), sont modifiés pour obtenir la super hydrophobicité par trempage dans une solution de silicone suivi d'un séchage. L'angle d'avancée  $\theta_a$  et l'angle de recul  $\theta_r$  sur ces deux surfaces sont respectivement  $151^\circ/140^\circ$  pour  $^C$ PF et  $170^\circ/165^\circ$  pour le  $^M$ PF alors qu'une surface lisse de ce revêtement présente des angles de  $110^\circ/100^\circ$ .



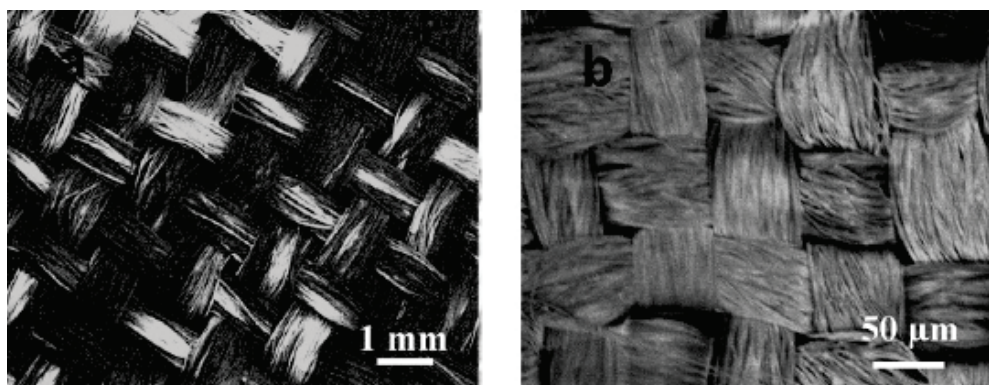


Figure I-26 : Photo MEB de tissu de polyester  $^{\text{C}}$ PF (a) et  $^{\text{U}}$ PF (b) [71].

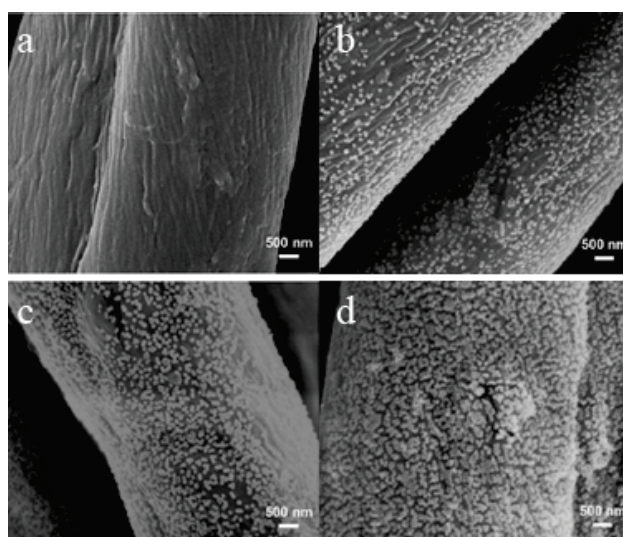
Cette différence d'angle de contact est due à la différence d'échelle des fils de polyester utilisés. Pour  $^{\text{C}}$ PF, le fil de polyester a un diamètre de 1 mm et il est composé par des faisceaux de fibres de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre chacun alors que dans  $^{\text{U}}$ PF, le fil de polyester a un diamètre de 50  $\mu\text{m}$  et il est composé par des faisceaux de fibres de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre chacun. Ainsi, la double échelle de rugosité plus petite pour  $^{\text{U}}$ PF (2  $\mu\text{m}$ /50  $\mu\text{m}$ ) permet d'avoir un comportement super hydrophobe meilleur que celui de la feuille de lotus. Michielsen et Lee, quant à eux, ont obtenu un angle de contact de 168° pour une goutte d'eau en greffant un produit fluoré sur le poly (acide acrylique) lui-même greffé sur la surface d'un tissu de nylon multi filament [70].

D'autres chercheurs ont aussi réalisé une structure artificielle analogue à celle de la feuille de lotus sur des tissus en coton via un assemblage contrôlé de nanotubes de carbone (NTC) sur la surface du coton. Ainsi, ils ont obtenu des surfaces super hydrophobes avec un angle de contact supérieur à 150°. Cependant, ce revêtement ne permet pas d'avoir une hydrophobicité permanente puisque au bout de 20 minutes la goutte est absorbée à cause de la faible affinité entre les NTC et les fibres de coton. Afin d'améliorer ceci, la surface des NTC a été enduite de poly (acrylate de butyle). Ces NTC modifiés permettent d'avoir un revêtement de surface plus uniforme sur les fibres de coton. Ils sont aussi fermement fixés sur la surface du coton, ainsi l'hydrophobicité du coton est permanente avec un angle de contact toujours supérieur à 150° même après 30 minutes [72].

Ming et al. ont obtenu un tissu de coton super hydrophobe en introduisant, in situ, des micro et nano particules de silice sur les fibres de coton, afin de produire deux-échelles de rugosité, suivie d'hydrophobisation avec le polydiméthylsiloxane (PDMS). Le coton initialement hydrophile devient super hydrophobe avec un angle de contact de 155° et une hystérésis de 7° pour une goutte d'eau. Quand une chaîne perfluoroalkyle est introduite à la surface des

particules de silice, le coton devient également super oléophobe, avec un angle de contact statique de  $153^\circ$  et une hystérésis de  $9^\circ$  pour une goutte d'hexadécane. Ils ont aussi montré que l'ajout de la couche des nanoparticules de silice est indispensable pour avoir la super oléophobie, en particulier pour avoir une faible hystérésis [73,74].

Le tissu peut aussi, par exemple, être imprégné avec des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec une solution d'éthanol de n-dodécane-thiol [75]. L'enduction d'un tissu de coton par des nanoparticules de silice enveloppées avec de la résine époxy ou du polyuréthane a permis d'avoir des surfaces super hydrophobes avec un angle de contact d'une goutte d'eau supérieur à  $160^\circ$  et une hystérésis inférieure à  $4^\circ$  [76]. Afin d'avoir une rugosité nanométrique homogène et contrôlable, un tissu en coton peut être traité par assemblage électrostatique couche par couche de poly(allylamine hydrochloride) / nanoparticule de silice sur les fibres de coton, immergé ensuite dans une solution contenant le fluoroalkylsilane (Figure I-27) [77].

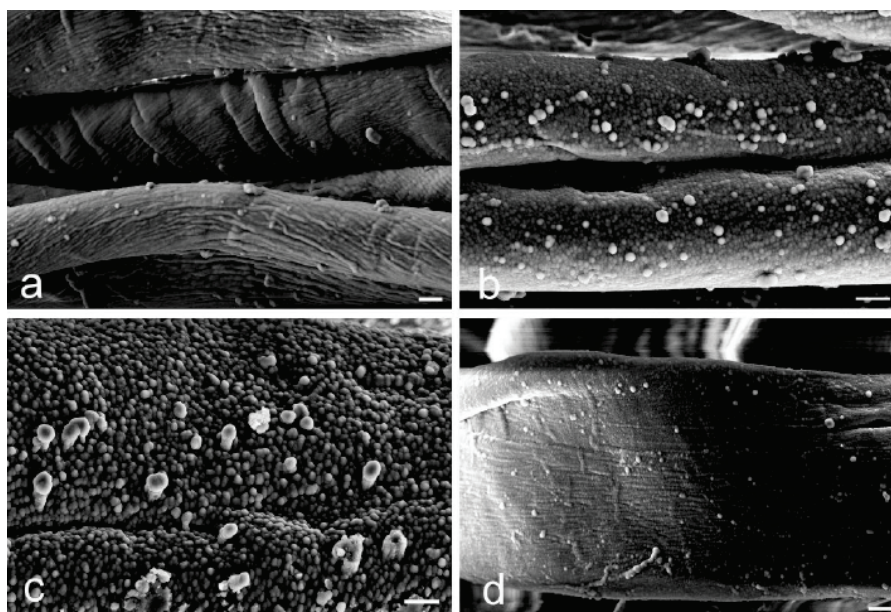


**Figure I-27 : Images MEB d'une fibre de coton non traitée (a) et des fibres traitées par assemblage couche par couche (b) 1 couche, (c) 3 couches et (d) 5 couches [75].**

Bien que l'angle de contact statique d'une goutte d'eau supérieur à  $150^\circ$  puisse être facilement atteint avec un seul cycle d'assemblage, l'hystérésis de l'angle de contact varie considérablement en fonction du nombre de couches. En effet, pour trois cycles d'assemblage l'hystérésis est supérieure à  $45^\circ$  et elle passe au-dessous de  $10^\circ$  après l'assemblage de 5 couches ou plus [77,78].

La technique du plasma est un autre excellent moyen pour préparer des surfaces super hydrophobes, moyen par lequel la rugosité de surface et des revêtements à faible énergie de surface peuvent être ancrés sur le matériau simultanément. Cette technique, économique et

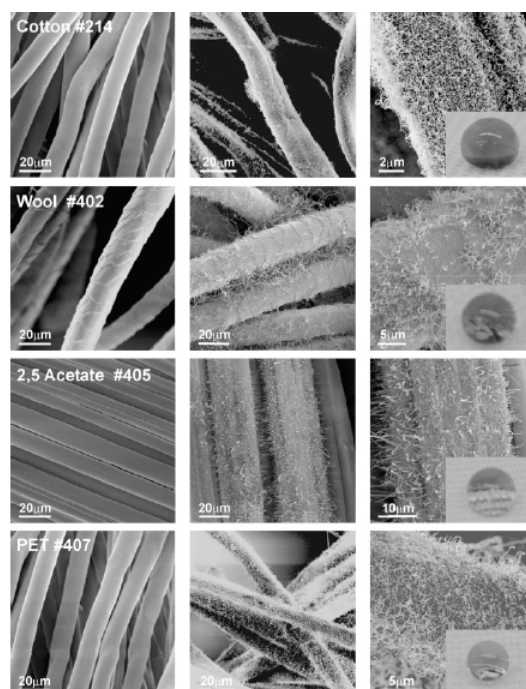
écologique, permet d'avoir une rugosité nanométrique homogène et contrôlable. Un groupe d'auteurs a élaboré une procédure en deux étapes pour obtenir des surfaces de coton super hydrophobes. Dans un premier temps, ils ont introduit la rugosité nanométrique sur les fibres de coton grâce au traitement plasma, suivi d'un revêtement de carbone de type diamant (DLC). Ils ont montré que le gaz utilisé en plasma pour réaliser la nano rugosité a un impact significatif sur cette dernière (Figure I-28). En effet, le plasma  $O_2$  est le seul qui a permis d'avoir une surface super hydrophobe après revêtement : l'angle de contact d'une goutte d'eau est supérieur à  $150^\circ$  avec une hystérésis inférieure à  $10^\circ$  [79].



**Figure I-28 : Images MEB de fibres de coton avec revêtement DLC montrant l'influence du traitement plasma : (a) coton vierge, (b) traité par Ar, (c) traité par  $O_2$  et (d) traité par  $H_2$ . Barre d'échelle 2  $\mu m$  [79]**

Ces différents traitements donnent aux fibres ainsi qu'aux matériaux textiles un degré supplémentaire de rugosité à la surface de la fibre qui avec divers revêtements chimiques assure la super hydrophobicité. Cependant, la principale préoccupation dans le domaine des surfaces textiles super hydrophobes est la préservation de leurs propriétés avec l'utilisation. Su et al. [76] ont montré que la nano rugosité se dégrade assez facilement sous l'effet de la friction et qu'elle est liée à l'élasticité du matériau qui la constitue. Ainsi, ils pensent que si la rugosité nanométrique est faite d'un matériau purement élastique, la résistance à la friction sera améliorée et par conséquent on aura une meilleure stabilité de la super hydrophobicité. Dans le cas d'une rugosité nanométrique réalisée par assemblage couche par couche, il s'avère que le nombre de couches réalisé influe aussi sur la durabilité de l'hydrophobicité au lavage [77]. Le traitement plasma permet aussi d'avoir une bonne stabilité d'hydrophobicité au lavage [79]. Zimmermann et al. [80] ont préparé des tissus super hydrophobes par un

procédé simple, en phase gazeuse et en une seule étape par laquelle un revêtement de nano filaments de silicone hydrophobe est fixé chimiquement sur les fibres textiles individuelles (Figure I-29).



**Figure I-29 : Images MEB des tissus: gauche: non revêtu; milieu et droite: revêtu avec des nano filaments de silicone. Encarts montrent une goutte d'eau déposée sur les tissus enduits respectifs [80].**

Cette technique, simple et peu coûteuse, ne dépend pas d'une quelconque structure de tissu particulière pour générer l'effet super hydrophobe et elle peut être appliquée à des fibres naturelles ou synthétiques sans pré ou post-traitement. Leur analyse détaillée des propriétés de mouillage a montré que, malgré une fragilité inhérente des nano filaments de silicone, l'effet super hydrophobe était très robuste et stable sur les textiles enduits notamment en termes de résistance à l'eau à long terme ainsi qu'à l'abrasion. En effet, en raison de la géométrie particulière de la surface générée par le revêtement nanoscopique fibreux sur les textiles fibreux microscopiques, le tissu enduit reste complètement sec, même après deux mois de pleine immersion dans l'eau. L'abrasion en continu sous une charge importante n'a pas abouti à une perte des propriétés super-hydrophobes. La microscopie électronique a révélé que les nano filaments de silicone situés dans la microstructure sous-jacente de la surface textile sont efficacement protégés contre les forces d'abrasion.

La structure du textile lui-même influe aussi, quel que soit le traitement effectué, sur la super hydrophobicité. Wang et al. ont observé que, mise à part la rugosité de la surface et son énergie libre, l'élasticité des fibres textiles joue un rôle important et influe sur l'angle de



contact statique qui peut atteindre quasiment  $180^\circ$  [75]. En effet, quand une goutte d'eau est posée sur le tissu, elle conduit les fibres émergentes de tissu à se rassembler. La plupart d'entre elles auront à fléchir sous le poids de la goutte d'eau, ce qui coûte de l'énergie élastique, selon le module d'élasticité des fibres de tissu. L'élasticité des fibres émergentes du tissu se traduit par une interaction répulsive entre le tissu et l'interface eau / air. Si le module d'élasticité des fibres du tissu est suffisamment grand, la goutte d'eau sera maintenue à distance du tissu [53,75]. Lee et Michielsens, quant à eux, ont montré que plus le rapport hauteur / rayon de poils d'un tissu floqué est grand, plus l'angle de contact est élevé. Ainsi, l'angle de contact passe de  $140^\circ$  pour un rapport de 50 à  $178^\circ$  pour un rapport de 140 [40].

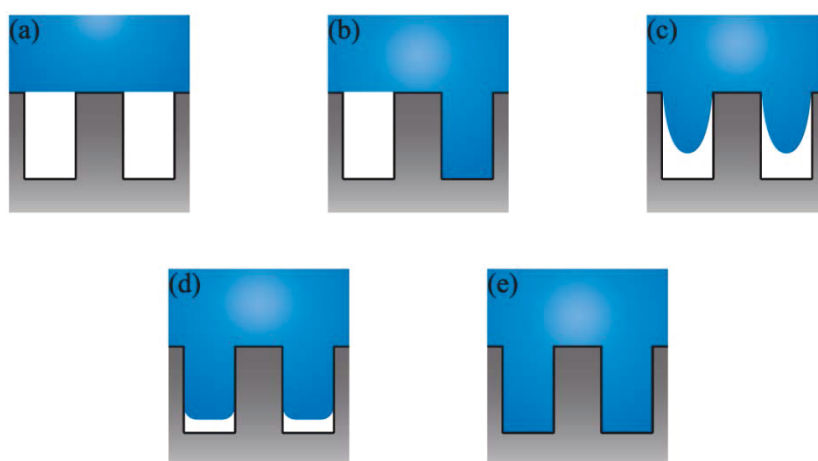
En textile, il existe plusieurs structures possibles comme le tissu, le tricot, le tissu floqué ou encore le non tissé. Brewer et Willis ont constaté que pour le même traitement hydrophobe appliqué, la structure du non-tissé est plus oléophobe et hydrophobe que celle du tissu [81]. Saraf et al. ont testé l'efficacité de trois traitements (plasma, micro-ondes, et enduction) sur le non-tissé. Bien que la morphologie de surface des fibres traitées dans chaque procédé était tout à fait différente, les angles de contact étaient à peu près les mêmes, aux alentours de  $170^\circ$  avec une hystérésis inférieure à  $10^\circ$  [24]. Cependant, la nano texturation des fibres d'un non tissé permet d'avoir une super hydrophobicité stable au cours du temps ou sous l'effet de la pression [82–84]. D'autres paramètres influent aussi sur l'angle de contact comme le diamètre des fibres qui composent le non-tissé ou l'espacement entre les fibres [83]. Certains chercheurs pensent que l'orientation des fibres dans le non-tissé est aussi un facteur critique pour améliorer la super hydrophobicité [85].

## **V. Transition de mouillage d'une goutte d'eau sur une surface texturée super hydrophobe**

La quête pour rendre les surfaces super hydrophobes pour des propriétés d'auto-nettoyage a été guidée par deux exigences principales : un angle de contact apparent le plus grand possible et une hystérésis très faible qui tend vers zéro. Ces deux exigences sont généralement satisfaites par des gouttes à l'état « Fakir ». Cependant, des gouttes qui empalent les rainures de rugosité, c'est à dire à l'état Wenzel, peuvent exister aussi sur de telles surfaces. D'une manière générale, en fonction des paramètres géométriques du substrat, l'un de ces deux états a une énergie plus faible correspondant à la configuration stable. En effet, comme indiqué sur la Figure I-13, il existe un angle de contact critique  $\theta_C$  en dessous duquel l'état Wenzel est stable et Cassie-Baxter est métastable. La stabilité de l'état Fakir, elle, est donnée par la

relation (I-28). La goutte n'est donc pas forcément toujours à l'état d'énergie le plus faible (c'est-à-dire à l'état métastable), ceci dépend de la façon dont la goutte est formée. Ainsi (Figure I-13), si l'état Wenzel a une énergie plus faible, cela ne signifie pas nécessairement que la goutte passera à cet état mais elle peut rester dans la configuration de Cassie métastable [6].

Il est donc intéressant de comprendre quand une goutte passe de l'état Cassie-Baxter ou l'état « Fakir » à l'état Wenzel. Cela peut aider à la conception de surfaces super hydrophobes robustes sur lesquelles cette transition ne se produit pas ou est retardée. L'empalement de la goutte peut se faire d'une façon spontanée ou forcée. Pour y parvenir, plusieurs études ont montré qu'un travail doit être fourni afin de franchir une barrière énergétique qui sépare les deux états [57,86–88]. L'intensité de cette barrière d'énergie peut varier selon les paramètres géométriques de la rugosité et elle peut même ne pas exister [6,35,57].



*Figure I-30 : Différents états de mouillage*

L'empalement d'une goutte de liquide peut être partiel ou total. Dans le cas d'un empalement partiel, appelé aussi état de Wenzel partiel (Figure I-30 b-d), la goutte mouille la surface rugueuse soit d'une façon non homogène avec certaines régions entremêlées Wenzel et Cassie (Figure I-30 b), soit partiellement mais de façon homogène (Figure I-30 c ; d). Dans ce dernier cas, la partie supérieure de la cavité est remplie par le liquide, mais le fond reste sec. À l'état d'empalement complet, la goutte mouille totalement la surface rugueuse et donc elle est soit à l'état Wenzel si la structure devant la goutte est sèche, soit à l'état « Cassie imprégnation » si la structure devant la goutte est imprégnée de liquide (Figure I-30 e). Macroscopiquement, tout empalement de la rugosité, partiel ou total, conduit à un angle de contact apparent plus faible et à une hystérésis spectaculaire par rapport à l'état Cassie (Figure I-30 a). [89].

Il est généralement admis que l'empalement complet est irréversible parce que la barrière d'énergie de la transition inverse se révèle être beaucoup plus élevée quand l'état Wenzel est au minimum de l'énergie absolue ( $\theta < \theta_C$ ) [57,86,89,90]. Toutefois, la restauration de l'état de Cassie initial, à partir d'un état d'empalement partiel, sous l'effet d'un stimulus externe a été observée sur des surfaces à double échelles de rugosité ou des surfaces multicouches [89,91]. La transition de Wenzel à Cassie peut avoir lieu de manière spontanée [92]. Cette transition a été obtenue par condensation de la goutte lorsque l'état Wenzel est métastable ( $\theta > \theta_C$ ) et l'état Cassie est énergétiquement préféré, cependant, elle est rare et difficile à obtenir. Par contre, la transition de l'état stable (Wenzel si  $\theta < \theta_C$  ; Cassie si  $\theta > \theta_C$ ) à un état métastable, ne se produit jamais expérimentalement [86]. Dans la suite, lorsque nous parlons de la transition d'empalement, nous serons dans le cas où  $\theta < \theta_C$ .

### V.1 Mécanismes de transition de mouillage

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux différents mécanismes d'empalement [87,93–95]. Ils ont déterminé que, quelle que soit la méthode utilisée pour empaler une goutte de liquide, l'augmentation de la pression de Laplace au niveau de l'interface liquide-air de la goutte est le moteur de la transition de Cassie-Baxter à Wenzel et que les forces capillaires sont les principales forces qui entravent cette transition.

On suppose une goutte de liquide posée sur une surface micro texturée, plus petite que la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$  ainsi l'effet de la gravité est négligeable. La pression interne de la goutte  $P$  pousse l'interface liquide-air vers le bas alors que la force capillaire  $F_C$  appliquée au sommet de  $N$  plots empêche ceci (Figure I-31). À l'équilibre mécanique, la pression de Laplace est la même partout et l'interface liquide-air entre les plots s'incline avec un rayon de courbure égal à celui de la calotte circulaire  $R$ . En écrivant explicitement la condition d'équilibre, nous obtenons alors l'expression de  $P$  suivante :

$$P = \frac{2\phi_S}{1 - \phi_S} |\cos \theta| \frac{\gamma_{LV}}{r} \quad (\text{I-31})$$

avec  $\phi_S$  la fraction de surface en contact avec la goutte de liquide,  $r$  le rayon du plot,  $\theta$  l'angle de contact de l'interface liquide-air sur la surface du plot verticale et  $\gamma_{LV}$  la tension superficielle du liquide. Deux scénarios d'empalement sont possibles (Figure I-31) :

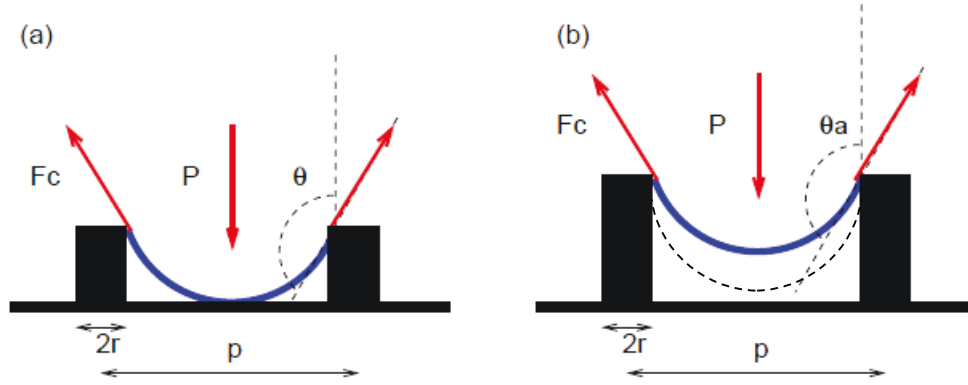


Figure I-31 : Schéma du scénario : (a) «touch down», (b) «glissement». [94]

- Scénario «touch down» :

Quand la pression de la goutte  $P$  augmente, la courbure de l'interface liquide-air augmente. Ceci implique que la hauteur minimale de séparation entre l'interface liquide-air et la surface de base du substrat diminue. L'état «Fakir» ne peut pas être stabilisé si cette hauteur minimale passe à zéro, (Figure I-31 (a)). La condition de contact peut être exprimée en fonction de la hauteur des plots  $h$ . Ainsi, Bartolo et al. [94] ont proposé, en utilisant une approximation des petites déformations, la relation ci-dessous pour la pression critique d'empalement par «touch down» sur un réseau de plots triangulaire quand  $r/p \ll 1$ .

$$P_C^T \sim \frac{\gamma_{LV} h}{p^2} \quad (I-32)$$

avec  $p$  : le pas entre le centre de deux plots.

L'équation (I-32) montre bien que la résistance à l'empalement par «touch down» augmente linéairement avec la hauteur des plots. Quand l'interface liquide-air touche la surface de base du substrat, la pression de la goutte est égale à la pression critique d'empalement  $P_C^T$  et la transition Cassie-Wenzel se déclenche. A ce stade, il y a une libération d'énergie libre considérable parce qu'il y a une substitution de deux interfaces (liquide-air et solide-air) par une seule interface liquide-solide. Par conséquent, cette transition est irréversible et pour que la transition opposée se produise, une force extérieure est nécessaire pour surmonter la barrière d'énergie libre.

- Scénario «glissement» :

L'augmentation de la pression interne  $P$  de la goutte engendre une diminution du rayon de courbure de l'interface liquide-air. Malgré cela, quand les plots sont très hauts, l'interface ne peut pas toucher la base du substrat. Lorsque  $\theta$  atteint sa limite supérieure (Figure I-31 b), à



savoir l'angle d'avancée  $\theta_a$ , la ligne de contact glisse spontanément vers le bas le long des plots pour atteindre la surface de base de la microstructure. Par conséquent, la pression critique d'empalement de glissement est obtenue en prenant  $\theta = \theta_a$  dans l'équation (I-31) :

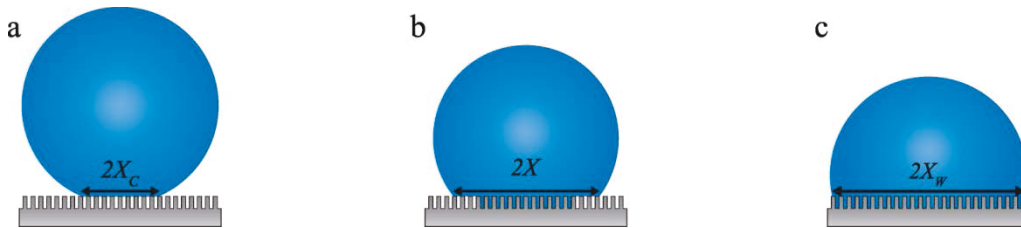
$$P_C^G = \frac{2\phi_s}{1 - \phi_s} |\cos \theta_a| \frac{\gamma_{LV}}{r} \quad (\text{I-33})$$

Cette transition, en raison de dépiégeage d'air, peut être considérée comme un processus dans lequel le travail accompli par la force de pression est supérieur à la barrière due à l'énergie libre de surface associée au mouillage des rugosités hydrophobes [87]. L'empalement de la goutte sur des longs plots ne se produit normalement que lorsque la goutte couvre un très petit nombre de plots [93].

En conclusion, ce modèle simplifié donne une image claire pour se rendre compte de la relation entre la micro structuration de la surface et la robustesse vis-à-vis de l'empalement du liquide. La goutte va subir une transition d'empalement si la pression dans la goutte dépasse le minimum entre  $P_C^T$  et  $P_C^G$ . Zheng et al. [95] proposent une expression générale et simple de la pression de Laplace critique, à laquelle une transition commence, pour une section transversale arbitraire des plots :

$$\Delta P_C^{Emp} = - \frac{\gamma_{LV} \phi_s \cos \theta_Y}{(1 - \phi_s) \lambda} \quad (\text{I-34})$$

avec  $\lambda$  l'aire, en coupe transversale, d'un plot divisée par son périmètre.



**Figure I-32 : Représentation schématique de la transition Cassie-à-Wenzel avec la procédure de transition à partir d'un site de nucléation dans le milieu de la surface de dépôt. L'état (a) Cassie, (b) intermédiaire, et (c) Wenzel**

Cette formule permet de concevoir de nouvelles surfaces super hydrophobes avec une résistance à l'empalement nettement plus élevée et aussi de mieux comprendre le rôle et l'importance de la rugosité nanométrique souvent observée dans la nature [95]. Des études expérimentales et des simulations numériques indiquent que la transition de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel n'a pas lieu sur toute la surface de la goutte en une seule fois, mais

procède à partir d'un ou plusieurs sites de nucléation (Figure I-32). La manière dont la transition se produit est ensuite déterminée par la facilité avec laquelle le ménisque peut se déplacer dans la structure de surface [96,97].

## V.2 Empalement spontané

L'empalement peut se faire soit spontanément soit d'une façon forcée. On parle d'empalement spontané quand la goutte transite de l'état Cassie-Baxter à Wenzel sans la présence d'une contrainte extérieure. Ceci peut se faire sous l'effet de la taille de la goutte due à l'évaporation ou à son poids. En effet, il existe un rayon de courbure critique  $R_C$  au-dessous duquel la goutte s'empale spontanément vu que la barrière d'énergie entre Cassie-Baxter et Wenzel disparaît. Ce rayon critique  $R_C$  est déterminé par l'égalité entre l'équation (I-4) et l'équation (I-34). Ainsi, pour ces petites gouttes l'état de Cassie-Baxter ne peut pas être maintenu [93,95].

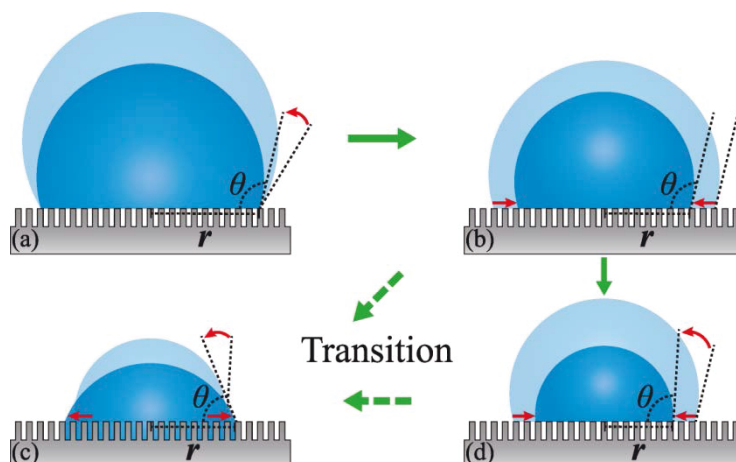
$$R_C = \frac{2 \lambda (1 - \phi_S)}{\phi_S \cos \theta_Y} \quad (\text{I-35})$$

### V.2.1 Évaporation de la goutte

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'empalement dû à l'évaporation de la goutte d'un liquide [15,98–104]. En effet, l'évaporation d'une goutte de liquide est un phénomène de diffusion commun et complexe entraîné par la différence de gradient de concentration de liquide. Il est, aussi, contrôlé par les propriétés physiques du liquide lui-même, telles que le poids moléculaire, la densité, le coefficient de diffusion dans l'air, et la chaleur de vaporisation.

Généralement, lors de l'évaporation d'une goutte déposée sur une surface super hydrophobe, on observe trois modes distincts qui apparaissent successivement. Comme illustré sur la Figure I-33, l'évaporation commence selon un mode de rayon de contact constant (CCR), appelé aussi mode d'ancrage, durant lequel l'angle de contact diminue progressivement jusqu'à atteindre la limite inférieure qui est l'angle de recul  $\theta_r$  (Figure I-33a). Ensuite, le mode d'angle de contact constant (ACC) appelé aussi mode de recul commence et on observe une diminution progressive du rayon de contact (Figure I-33b). Le troisième mode est le mode mixte où on a une diminution simultanée de l'angle de contact et du rayon de contact (Figure I-33c). Lorsque la goutte se rétracte de manière significative lors de l'évaporation alors la pression de Laplace des gouttelettes augmente et dépasse la pression capillaire critique dans le maintien du ménisque liquide-gaz, une transition de mouillage de l'état Cassie-Baxter à l'état

Wenzel avoir lieu (Figure I-33d), ce qui se traduit généralement par une modification géométrique importante de la gouttelette (par exemple, une diminution brusque de l'angle de contact avec l'augmentation du rayon de contact).



*Figure I-33 : Schéma des modes typiques d'évaporation se produisant de manière séquentielle au cours de l'évaporation d'une goutte sur une surface super hydrophobe*

Le mode d'ancrage (CCR) et le mode de recul (CCA) dominent le processus d'évaporation d'une goutte sur les surfaces super hydrophobes. La durée de ces deux modes est tributaire de la fraction solide de la surface. En effet, en la diminuant, le mode CCR est raccourci et le mode CCA est allongé.

### V.2.2 Poids de la goutte

Un autre mécanisme de transition induit par la gravité a été mis en évidence par Yoshimitsu et al. [105]. Ils ont constaté que des gouttes de liquide au-dessus d'une taille critique, transitent vers l'état Wenzel. Cependant, leurs résultats ont été contestés par Kwon et al. [106], leurs gouttes étant de 1 à 12 mg, la gravité ne joue pas un rôle prépondérant pour ces tailles de gouttes. Couramment, pour que la force de gravité soit comparable ou supérieure à celle de tension de surface du liquide, les gouttes d'eau doivent avoir un rayon de l'ordre de la longueur capillaire ou plus. Kwon et al. [106] ont pu montrer que l'empalement d'une grosse goutte dépend surtout de la façon dont la goutte est déposée et aussi des paramètres géométriques de la surface. En effet, ils ont constaté que si la goutte est déposée de manière quasi statique (formation d'une goutte stable à l'état Cassie-Baxter suivie d'une augmentation de son volume) sur un substrat texturé, elle ne subit pas de transition par gravité à l'état Wenzel alors même que le volume de la goutte dépasse 500  $\mu\text{L}$ . Cependant quand une grosse goutte pendante est déposée délicatement sur la surface, la transition peut être induite par le mécanisme de coup de bélier (un phénomène de surpression lors d'une variation brusque de la

vitesse d'un liquide) produit par la décélération rapide du centre de gravité de la goutte lors de son dépôt sur la surface.

### V.3 Empalement forcé

L'empalement forcé est la transition de Cassie-Baxter à Wenzel sous l'effet d'une contrainte extérieure qui peut être une vibration, un champ électrique, une compression ou encore l'impact d'une goutte. Dans cette partie on va détailler deux manières d'empalement forcé.

#### V.3.1 Impact de la goutte

Afin d'évaluer la robustesse des différentes surfaces solides super hydrophobes, une méthode très utile est d'étudier la dynamique de l'impact d'une goutte sur les surfaces [91,94,107–112]. Typiquement, l'impact d'une goutte sur une surface solide peut être divisé en quatre régimes (Figure I-34). Le premier concerne l'impact initial et dépend largement des propriétés du liquide. Pendant la deuxième phase, la goutte se propage jusqu'à un diamètre maximum de contact, qui est déterminé par un équilibre entre l'inertie de la goutte (régie par son diamètre, la vitesse, la viscosité et la densité) et les forces de tension de surface. La troisième étape implique la dissipation de l'inertie des gouttelettes, comme on le voit par les oscillations de la hauteur, de la largeur et du diamètre de la goutte sur la surface de la zone de contact. Cette phase est très dépendante des énergies de surface du fluide et du substrat, qui déterminent les angles de contact statiques et dynamiques. La dernière étape comprend la relaxation de la goutte vers son diamètre d'équilibre.

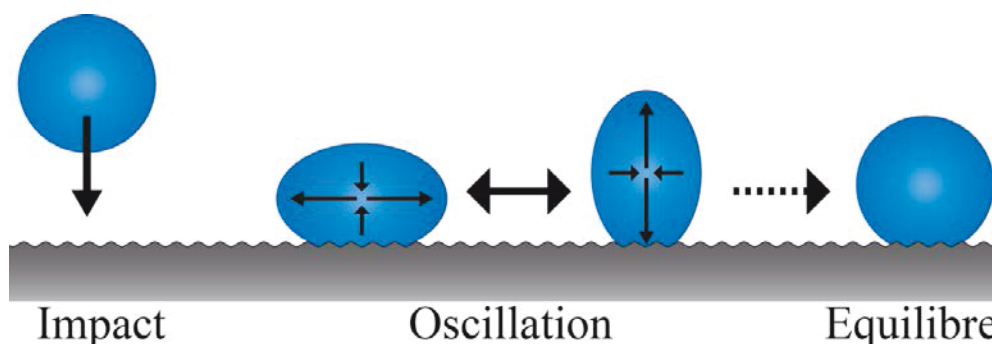


Figure I-34 : Représentation schématisée des différentes étapes d'impact d'une goutte sur une surface

Plusieurs études ont montré que les caractéristiques de l'impact d'une goutte sur une surface sont affectées par : les propriétés du fluide (par exemple, la viscosité et la tension de surface), les paramètres cinématiques (par exemple, la vitesse et le diamètre de la goutte), et les caractéristiques de la surface solide (par exemple, l'énergie chimique et la morphologie de surface). Ainsi, on peut décrire ces effets en termes de nombres sans dimension : le nombre de

Weber  $We$ , rapport de l'énergie cinétique à l'énergie de surface, caractérise la capacité de déformation de la goutte, et le nombre de Reynolds  $Re$ , rapport entre l'effet de l'inertie et l'effet de viscosité :

$$We = \frac{\rho R V_i^2}{\gamma_{LV}} \quad (I-36)$$

$$Re = \frac{\rho R V_i}{\mu} \quad (I-37)$$

avec  $R$  le rayon initial de la goutte,  $V_i$  la vitesse d'impact,  $\rho$  la masse volumique du liquide et  $\mu$  la viscosité du liquide. En variant  $We$  et  $Re$ , quatre événements sont possibles pour l'état final de la goutte après impact : pas de rebond (dépôt), rebond partiel, rebond complet et fragmentation de la goutte.

Diverses études ont montré que la vitesse d'impact influe sur la transition de la goutte de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel. Jung et Bhushan [112] ont proposé l'équation suivante qui décrit la vitesse critique au-dessus de laquelle l'empalement se produit. Cette équation a été établie pour une surface micro structurée avec des plots ayant un diamètre  $D$ , une hauteur  $h$  et un pas entre le centre des plots  $p$  :

$$V_{Cri} = \sqrt{\frac{32\gamma_{LV}h}{\rho(\sqrt{2}p - D)^2}} \quad (I-38)$$

L'empalement ou non de la goutte peut aussi être expliqué en fonction des pressions qui agissent sur la goutte. Dans la phase initiale d'impact, le contact entre la goutte et la surface texturée génère une pression de coup de bélier  $P_{WH}$ , qui est donnée par :

$$P_{WH} = k\rho C V_i \quad (I-39)$$

où  $k$  est une constante qui dépend des conditions d'impact et de la géométrie de la surface,  $C$  est la vitesse du son, et  $V_i$  est la vitesse d'impact de la goutte. Au stade de propagation, cette haute pression tombe à la pression dynamique  $P_D$  donnée par :

$$P_D = 0.5\rho C V_i^2 \quad (I-40)$$

Les pressions  $P_{WH}$  et  $P_D$  favorisent le mouillage ; la pression capillaire  $P_C$  a l'effet inverse. Sur cette base, Varanasi et al. [22] ont proposé trois différents états de mouillage : l'état de fakir si

$P_C > P_{WH} > P_D$ , l'état Wenzel dans le cas où  $P_{WH} > P_D > P_C$ , et l'état d'empalement partiel si  $P_{WH} > P_C > P_D$ .

### V.3.2 Compression de la goutte

L'empalement peut aussi se faire en comprimant une goutte de liquide entre deux surfaces identiques ou pas. La recherche sur l'empalement dû à la compression est assez récente et Bico et al. [33] ont été les premiers à mettre en évidence ce phénomène. D'autres chercheurs se sont aussi intéressés à la robustesse de l'hydrophobicité des surfaces en étudiant l'empalement de la goutte sous l'effet de la compression [38,102,113–115].

L'expérience de compression / relaxation se fait comme suit. La goutte, posée sur une surface mobile ou pas, est comprimée par une autre surface parallèle à la première, l'une des deux étant mobile. Les deux surfaces peuvent être différentes et la goutte peut adhérer à la surface inférieure ou supérieure. En diminuant lentement la distance  $d$  entre les deux surfaces, une pression est alors imposée à la goutte. Ainsi, cette dernière s'aplatit et s'étale et la pression de Laplace augmente. Les lectures expérimentales de la distance  $d$  entre les deux surfaces et de l'angle de contact  $\theta$  de la goutte dans l'état comprimé sont utilisées pour calculer la valeur de pression en utilisant l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{\gamma_{LV}(\cos \theta_b + \cos \theta_t)}{d} \quad (\text{I-41})$$

avec  $\theta_b$  et  $\theta_t$  les angles de contact de la goutte avec respectivement la surface supérieure et la surface inférieure par rapport à la goutte. Cette formule est valable quand  $d \ll$  Rayon de la goutte. Après avoir atteint une distance donnée  $d$  c'est-à-dire une pression capillaire donnée, on rebrousse chemin jusqu'à la position initiale en augmentant la distance  $d$  lentement. La goutte de liquide étalée se relaxe en rétrécissant plus au moins ou pas de tout, et peut donc reposer sur une surface immergée. Ensuite, il suffit de comparer la goutte finale par rapport à l'état initial pour déterminer si l'empalement a eu lieu.

Si, lors de la compression, la pression de Laplace dépasse la pression critique d'empalement relative à une surface on observe alors un saut rapide vers l'avant de la ligne de contact. Ce saut est la signature d'un empalement total de la goutte. Lors de la séparation des deux surfaces solides, la goutte peut soit rester accrochée (ou épinglée) sur l'une des deux surfaces et se détacher complètement de l'autre, être épinglée aux deux surfaces solides ce qui engendre sa division en deux parties après une séparation suffisantes des deux substrats. Quand on réalise un nouveau cycle de compression / relaxation sur une goutte complètement

empalée, l'angle de contact ne diminue plus puisqu'il a déjà atteint sa limite qui est  $\theta_w$  pour une surface rugueuse.

### V.3.3 Autres méthodes

Bormashenko et al. se sont intéressés à l'empalement d'une goutte par vibration verticale ou horizontale. Deux modes sont possibles : une fréquence fixe et une amplitude variable ou l'inverse. L'intervalle de fréquence doit être loin de la région des fréquences propres. Dans le cas des vibrations verticales, après la première transition, l'augmentation de la fréquence ou l'amplitude permet à la goutte d'atteindre son état de mouillage stable final. Ainsi Bormashenko et al. ont pu observer plusieurs chemins de transitions, l'état de mouillage final pouvant être l'état Wenzel ou l'état d'imprégnation [96,116,117].

L'empalement forcé peut être réalisé aussi par électro mouillage [91,118]. On applique une différence de potentiel pour une courte durée entre la goutte et la surface à l'aide d'une aiguille conductrice placée à l'intérieur de la goutte. Une fois la tension coupée, la comparaison entre les angles de contact dynamiques avant et après la mise sous tension permet de déterminer si l'empalement a eu lieu ou pas. La variation de la tension appliquée permet de faire varier la contrainte exercée sur la goutte et ainsi de déterminer une tension d'empalement critique.

### V.4 Paramètres influant sur l'empalement

D'après l'expression (I-34), la robustesse de la super hydrophobicité est une fonction de la chimie de la surface ( $\theta_Y$ ) et de la fraction de surface  $\phi_s$  en contact avec le liquide. Plusieurs chercheurs ont étudié les différents paramètres qui influent sur la résistance à l'empalement. Ils ont constaté que les paramètres géométriques de la surface et le type de rugosité (une seule échelle micrométrique ou nanométrique, deux échelles de rugosité) jouent un rôle primordial dans la robustesse d'une surface super hydrophobe [93,100,102,119–123]. Pour simplifier la compréhension, nous allons étudier, dans un premier temps, l'influence des différents paramètres géométriques d'une surface micro texturée : la hauteur  $h$  et le diamètre  $d$  des plots ainsi que la distance  $p$  entre deux plots voisins.

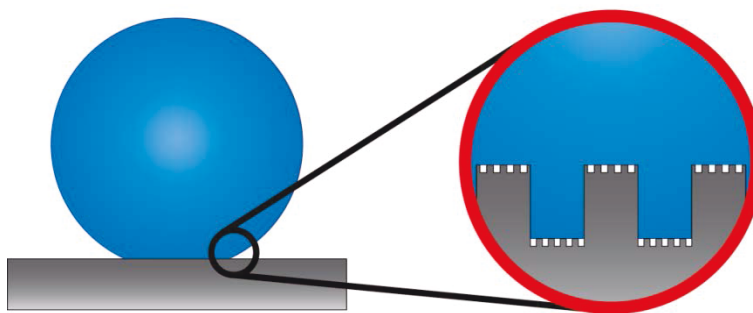
Bartolo et al. [94] ont déterminé l'énergie nécessaire pour induire une transition Cassie-à-Wenzel sur une surface micro structurée en plots en fonction de la hauteur des plots. Ils ont constaté une augmentation approximativement linéaire de la barrière d'énergie avec l'augmentation de la hauteur du plot. Au-dessus d'une hauteur critique de plot, l'augmentation de la barrière d'énergie se stabilise. Ils pensent aussi que la réduction de la taille du motif

élémentaire de la rugosité de surface devrait arbitrairement augmenter la résistance à l'empalement. La densité des plots influe aussi sur la robustesse de l'hydrophobicité de la surface. En effet, en augmentant la distance  $p$  entre les plots, la robustesse de l'hydrophobicité diminue puisque l'interface liquide-air pourrait facilement être déstabilisée due à des effets dynamiques.

Afin d'augmenter la robustesse de la surface, plusieurs solutions ont été proposées comme assurer un rapport  $h / p \gg 1$  ou passer d'une échelle de rugosité microscopique à une échelle nanométrique [100,121,122]. Carbone et al. [123] ont proposé une modélisation, pour une surface avec des ondulations sinusoïdales, permettant de déterminer le pas  $(p+d)$  pour une résistance à l'empalement donnée et la hauteur minimum  $h$  de la rugosité. Ainsi, ils suggèrent qu'augmenter la densité est la meilleure solution pour augmenter la robustesse. Bien qu'il ait été montré que la variation de la largeur  $d$  et la distance  $p$  joue sur la robustesse de la surface hydrophobe, Kim et al. [119] pensent que la variation de la hauteur  $h$  est beaucoup plus puissante et ils proposent l'expression suivante qui décrit la hauteur minimum pour avoir un état fakir :

$$h_{cri} = \frac{1}{\pi d} \left( \frac{1}{\cos \theta_Y} + 1 \right) (\phi_S - 1)(p + d) \quad (I-42)$$

Kusumaatmaja et al. [93] suggèrent une stratégie simple pour améliorer la robustesse : des plots assez longs ( $h \gtrsim p / R$ ,  $R$  rayon de courbure de l'interface liquide-air), un matériau le plus hydrophobe possible et des plots tels que  $p \lesssim d$ .



*Figure I-35 : Empalement d'une goutte sur une surface à deux échelles de rugosité*

Boreyko et al. [89] ont montré, pour une surface avec une seule échelle de rugosité, la supériorité de la nano rugosité par rapport à la micro rugosité pour résister à l'empalement. La combinaison de ces deux rugosités, donnant une rugosité hiérarchique, a une résistance à l'empalement encore supérieure aux surfaces avec un simple niveau de rugosité. Ils ont observé aussi que le retour à l'état Cassie-Baxter à partir d'un état d'empalement partiel n'est



possible que sur des surfaces avec une rugosité hiérarchique. Ainsi, ils pensent que, dans l'état de Wenzel Partiel sur une surface à deux échelles de rugosité, la micro rugosité est empalée mais que la nano texturation reste intacte à l'état Cassie (Figure I-35). Par conséquent, et toujours d'après eux, l'empalement de deux échelles de rugosité ne se fait pas simultanément mais qu'elle commence par l'empalement de la rugosité la plus grossière suivi par l'empalement de la rugosité fine. D'autres études mettent aussi en évidence l'importance de la rugosité hiérarchique pour l'amélioration de la robustesse de la surface [91,118,124].

### **V.5 Conclusion**

L'empalement d'une goutte sur une surface peut se faire spontanément ou d'une façon forcée. Dans les deux cas, le moteur de cet empalement est l'augmentation de la pression de Laplace qui augmente la courbure de l'interface liquide-air. La transition se fait soit quand l'interface touche le bas de la texturation, soit par glissement de la ligne triple quand l'angle d'avancée  $\theta_a$  est atteint. La pression d'empalement peut s'écrire en fonction des paramètres géométriques de la texturation et de l'énergie de surface du substrat. Cependant, il n'y a pas de critère absolu pour concevoir une surface super hydrophobe robuste : plusieurs chercheurs pensent que la hauteur de la texturation est le paramètre le plus puissant pour améliorer la robustesse de l'hydrophobicité ; d'autres préfèrent faire varier la densité de la texturation. La rugosité hiérarchique quant à elle assure une robustesse plus importante et intéressante. En effet, seul ce type de rugosité permet un retour à l'état Cassie-Baxter à partir d'un état d'empalement partiel.

## **VI. Conclusion générale**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé, dans un premier temps, quelques grandeurs caractéristiques d'un liquide ainsi que les notions élémentaires relatives au mouillage d'une surface idéale ou réelle par une goutte de liquide. Nous nous sommes intéressés aux surfaces hydrophobes en décrivant les différentes configurations possibles qu'une goutte posée dessus peut avoir, ainsi qu'aux conditions permettant de prévoir ceci.

L'étude bibliographique des surfaces super hydrophobes naturelles a permis de se rendre compte de l'importance de la rugosité à deux échelles. Nous avons effectué une revue bibliographique des surfaces biomimétiques et des surfaces textiles. Elle a permis de montrer le rôle primordial de la rugosité hiérarchique pour avoir des surfaces super hydrophobes ainsi que de faire le point sur les différentes techniques utilisées pour réaliser de telles surfaces.

Dans la dernière partie, nous nous sommes intéressés au phénomène d'empalement de la goutte c'est-à-dire à la transition de l'état «Fakir» à l'état Wenzel. Nous avons vu que cette transition se fait soit spontanément ou d'une façon forcée et que les paramètres géométriques de la texturation ainsi que sa nature (micro, nano, ou hiérarchique) jouent un rôle important.

Cependant, ces études de l'empalement ont été réalisées sur des surfaces modèles rigides. Or, en ce qui nous concerne, nous sommes intéressés par la robustesse de l'hydrophobicité des surfaces textiles. Ces matériaux sont très complexes puisqu'en plus d'avoir une géométrie de surface multi-échelle, celle-ci est souple (donc déformable) et le milieu est poreux. Ce que nous proposerons par la suite, est une étude de l'empalement sur différents substrats textiles (tissus, non tissé, tissu floqué...) et la détermination de l'influence des caractéristiques de la surface textile sur la robustesse de son hydrophobicité en s'inspirant de ces études menées sur des surfaces modèles rigides.

---

# **CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET MÉTHODES**

---

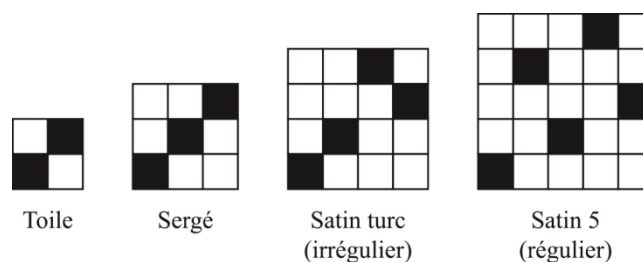
Dans ce chapitre, nous caractériserons, dans un premier temps, les différentes surfaces textiles utilisées lors de cette étude. Cette étape est primordiale pour la compréhension de l'influence de différents paramètres du substrat textile sur le comportement au mouillage. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leur composition, aux traitements chimiques subis et au type de textile (velours, tissu, tricot...) ainsi qu'à leurs paramètres géométriques caractéristiques. Cela est nécessaire pour connaître la chimie ainsi que la géométrie de surface. Les échantillons ont été obtenus de plusieurs entreprises textiles, ce qui explique parfois le manque d'informations pour cause de confidentialité. Par la suite, nous détaillerons les traitements hydrophobes que nous avons réalisés sur certaines surfaces textiles. La troisième partie comporte les différents dispositifs et modes opératoires pour la mesure des angles de contact statiques et dynamiques pour définir la mouillabilité spontanée des substrats textiles. Enfin, nous présenterons le dispositif de mesure de la mouillabilité forcée en compression utilisé dans un premier temps ainsi que les différentes techniques de caractérisation de surface utilisées.

## **I. Termes et définitions**

Avant de présenter les différents substrats textiles utilisés, nous introduisons quelques définitions de certaines notions textiles afin de faciliter la compréhension. Nos différentes surfaces textiles sont classées en trois familles : tissu, tissus floqués (=pseudo-velours), tricot velours et non tissé.

Tissu : étoffe formée par l'entrecroisement généralement perpendiculaire de deux ensembles de fils qui sont la chaîne dans le sens longitudinal (sens de production), et la trame dans le sens transversal (sens perpendiculaire à la production). Cet entrecroisement est réalisé au cours du tissage sur un métier ou une machine à tisser. Un tissu peut être défini par la masse surfacique, l'armure, le compte chaîne, le duitage (voir les définitions ci-dessous) ainsi que le titre et la matière des fils en chaîne et en trame. L'identification complète d'un tissu est décrite par la norme NF G07-106.

Armure : c'est le motif élémentaire de l'entrecroisement de la chaîne et de la trame dans un tissu. La Figure II-1 représente les différentes armures fondamentales.



**Figure II-1 : Les différentes armures fondamentales**

Le carré noir représente un pris (le fil de chaîne est au-dessus du fil de trame) alors que le carré blanc représente un laissé (le fil de chaîne est au-dessous du fil de trame). Deux types de satin peuvent être distingués : le satin régulier et le satin irrégulier. Cette différence de nomination est due au décochement constant dans le premier et variable dans le deuxième. Toutes les armures, sauf la toile, peuvent avoir soit un effet chaîne ou un effet trame c'est-à-dire plus de fils de chaîne ou de trame visibles sur la surface.

Décochement : décalage des « pris » ou des « laissés » en passant d'un fil de chaîne au suivant ou d'une trame à la suivante.

Compte chaîne et duitage : représentent respectivement le nombre de fils de chaîne et de trame par centimètre.

Tricot : étoffe formée d'un fil disposé en mailles et généralement réalisée au moyen d'aiguilles (maille cueillie). La maille est l'élément fondamental d'un tricot.

Tissu floqué : tissu sur lequel des fibres sont collées perpendiculairement à la surface du tissu à l'aide d'une colle.

Flocage : technique de décoration d'une étoffe. Un adhésif est appliqué sur l'étoffe. Des fibres courtes (appelées floes) sont ensuite projetées sur le support. Le flocage a pour but de modifier l'état de surface du support afin de lui donner l'aspect du velours.

Calandrage : opération consistant à faire passer une étoffe entre des rouleaux presseurs dont un au moins est chauffant. Le calandrage permet d'obtenir un effet de surface sur les tissus tels que le brillantage, le glaçage, le moirage et le gaufrage.

Enduction : procédé consistant à appliquer une mince couche continue d'un liant, sous forme fluide ou poudreuse, sur une surface textile.

Foulardage : imprégnation uniforme de tissus, de tricots, de nappes de fibres ou fils avec des compositions fluides de matières colorantes ou d'apprêt.

Titre : représente la masse linéique d'un fil ou d'une fibre. Il est calculé selon la formule suivante :

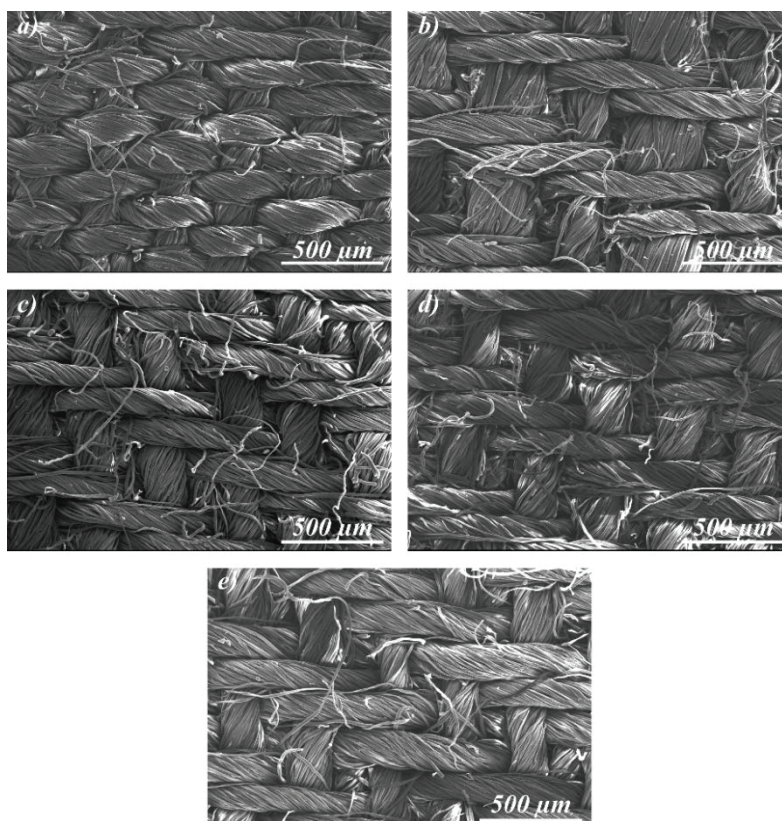
$$T = 1000 \times \frac{M (g)}{L (m)} \quad (\text{II-1})$$

L'unité normalisée internationale du titre, depuis 1956, est le *Tex*. On peut trouver des multiples ou des sous multiples du *Tex* comme le titre denier (1 Den vaut 9 Tex). En industrie, une autre unité souvent utilisée est le numéro métrique (Nm). Elle exprime le nombre de mètres par gramme ou de kilomètre par kilogramme (1Nm = 1000/Tex).

## II. Matériaux utilisés

### II.1 Tissu

Les tissus utilisés au cours de cette thèse sont réparties en trois groupes. Les tissus du groupe I et du groupe II ont été fournis par l'entreprise VIRTUOSE (Hirsingue). Ceux du groupe I (Figure II-2) sont des tissus non conventionnels destinés à la fabrication de chemises.



**Figure II-2 : Photos MEB des tissus du groupe I : a) Shirt D150 ; b) Shirt P153 ; c) Shirt Sg110B ; d) Shirt Sg110W ; e) Shirt Sg144. La direction des fils de chaîne est horizontale.**

Ils sont constitués d'une chaîne en coton de 120 Nm et de deux fils de trame en coton voire en coton/lin de couleurs différentes et dont, sauf autre mention, l'un a un numéro métrique de

120 Nm et l'autre de 85 Nm. Tous ces tissus ont un effet chaîne. Ils sont hydrophobes grâce à un traitement par une résine fluorée dont la chaîne est composée de huit carbones. Le Tableau II-1 regroupe les différents éléments de construction et caractéristiques des tissus du groupe I.

*Tableau II-1 : Caractéristiques des tissus du groupe I*

Échantillon	M <sub>surf.</sub> (g/m <sup>2</sup> )	Composition	Armure	Cpt CH / Duitage	Titre CH (Nm)	Titre Tr (Nm)
<i>Shirt D150</i>	150	100% coton	Dérivé sergé 1	75/46	85	85 – 120
<i>Shirt P153</i>	153	62% coton 38% lin	Dérivé sergé 2	68/42	120	26 ; 85 ; 120
<i>Shirt Sg110B</i>	110	100% coton	Dérivé sergé 2	61/46	120	85 ; 120
<i>Shirt Sg110W</i>	110	100% coton	Dérivé sergé 2	62/46	120	85 ; 120
<i>Shirt Sg144</i>	144	100% coton	Dérivé sergé 2	62/48	?	?

Pour être en mesure de caractériser la géométrie de surface de chacun des échantillons, nous avons réalisé un minimum de 20 mesures du diamètre apparent ( $\phi$ ) des fils de chaîne et des fils de trame tels qu'ils apparaissent sur les clichés MEB. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-2 qui indique également les intervalles de confiance (IC) à 95%.

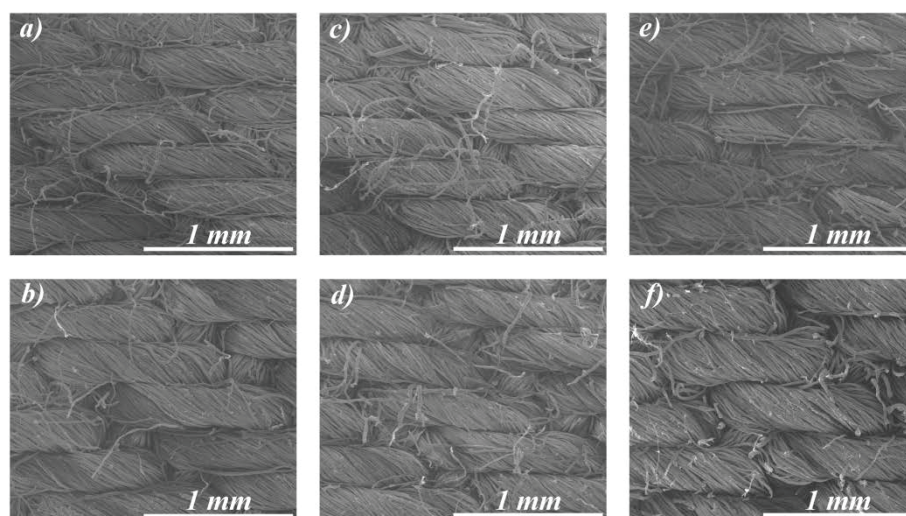
*Tableau II-2 : Diamètre apparent des fils de chaîne et de trame : groupe I*

Échantillon	Chaîne		Trame	
	Diamètre apparent ( $\mu\text{m}$ )	Largeur IC ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre apparent ( $\mu\text{m}$ )	Largeur IC ( $\mu\text{m}$ )
<i>Shirt D150</i>	161	22	181	21
<i>Shirt P153</i>	134	9	287	68
<i>Shirt Sg110B</i>	121	12	205	14
<i>Shirt Sg110W</i>	126	11	214	16
<i>Shirt Sg144</i>	161	12	194	22

Une analyse statistique conduit à penser que les fils de chaîne de *Shirt D150* et *Shirt Sg144* ont un diamètre similaire. Il en est de même pour le *Shirt Sg110W* et le *Shirt Sg110B*. En ce qui concerne les fils de trame, les diamètres sont similaires pour *Shirt Sg110W* et *Shirt Sg110B* ainsi que pour *Sg144* et *Sg110B*. Il faut cependant noter que ces mesures sont effectuées à partir d'un seul cliché MEB qui ne concerne qu'une zone extrêmement restreinte du tissu. Une étude statistique complète aurait nécessité un échantillonnage plus élaboré.



Les tissus du groupe II sont destinés à la fabrication de jeans. Ce groupe est composé de deux tissus Jeans : 1 jeans de couleur noir (SgN0) et 1 jeans de couleur beige (SgB0) qui ont une armure sergé 4 à effet de chaîne (Figure II-3).



**Figure II-3 : Photos MEB des tissus du groupe II : a) Jean SgB0 ; b) Jean SgN0 ; c) Jean SgB10 ; d) Jean SgN10 ; e) Jean SgB20 ; f) Jean SgN20. Les fils de chaînes sont dirigés horizontalement.**

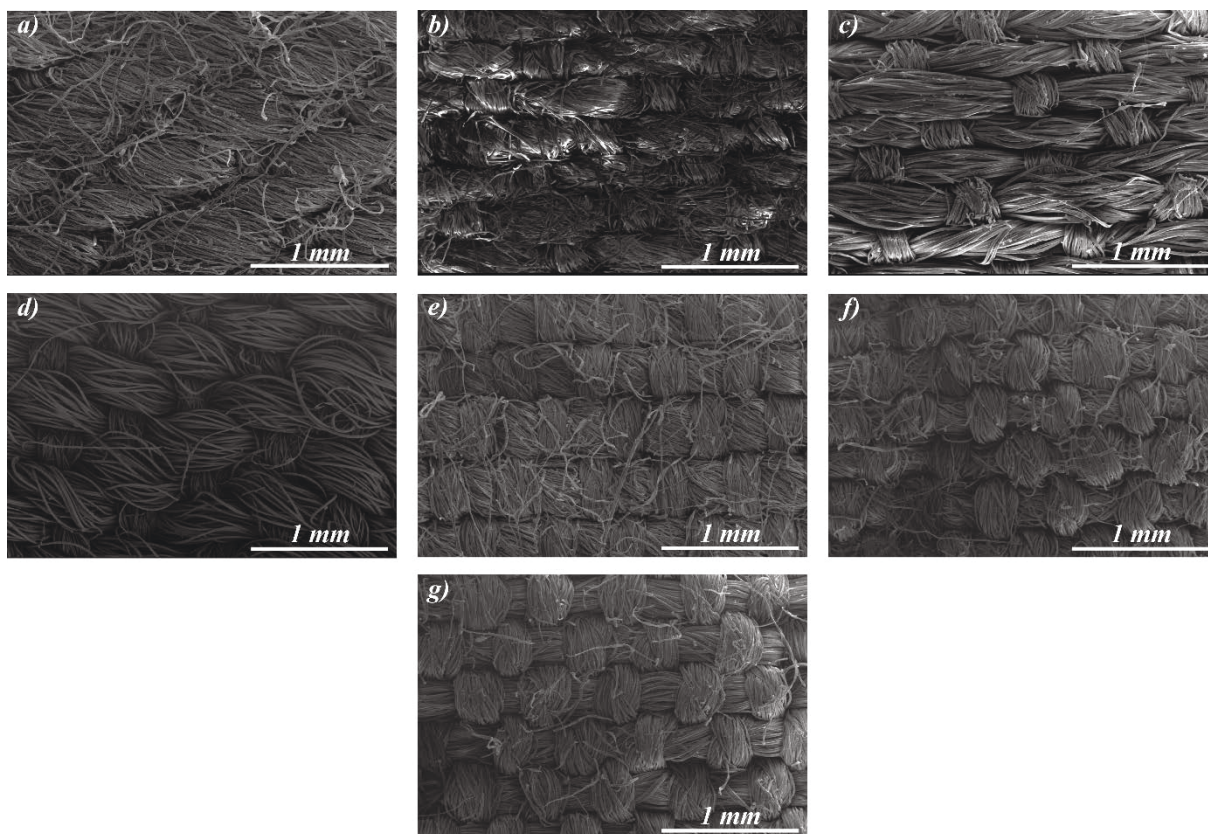
Ces échantillons sont aussi hydrophobes grâce au même traitement que ceux du groupe I. Ces jeans ont été soumis à des cycles de lavage à 60°C pendant 90 min. Des échantillons ont été prélevés après 10 cycles de lavage (SgN10 et SgB10), et d'autres après 20 cycles de lavage (SgN20 et SgB20). Les diamètres apparents des fils de chaîne sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II-3 : Diamètre apparent des fils de chaîne : groupe II**

Échantillon	Diamètre apparent (µm)	Largeur IC (µm)	Échantillon	Diamètre apparent (µm)	Largeur IC (µm)
<i>Jean SgB0</i>	239	2	<i>Jean SgN0</i>	294	3
<i>Jean SgB10</i>	264	2	<i>Jean SgN10</i>	265	2
<i>Jean SgB20</i>	266	2	<i>Jean SgN20</i>	298	2

Le groupe III regroupe des échantillons tissés au LPMT au cours d'une thèse précédente. Deux armures à effet trame sont utilisées : toile (Tl) et satin 5 (St) (Figure II-4).





**Figure II-4 : Photos MEB des tissus du groupe III : a) Tissu St300Cot ; b) Tissu St210Mel ; c) Tissu St215PET ; d) Tissu St235PET ; e) Tissu TI245Cot ; f) Tissu TI185Mel ; g) Tissu TI200PET. Les fils de chaîne sont dirigés verticalement**

Les fils de chaîne sont des fils retors en coton (140/2 Nm) et le compte chaîne est égal à 38 fils par centimètre. Les fils de trame sont soit en coton, soit en coton/PET, soit en PET. Les fils de PET sont des multi filaments. Le Tableau II-4 illustre les différents éléments de fabrication du groupe III.

**Tableau II-4 : Différents éléments de construction des tissus du groupe III**

Échantillon	M <sub>surf.</sub> (g/m <sup>2</sup> )	Armure	Duitage	Trame	
				Matière	Titre
<i>Tissu St300Cot</i>	297	Satin	28	Coton	30 Nm
<i>Tissu St210Mel</i>	207		28	Mélange coton, PET	30 Nm
<i>Tissu St215PET</i>	214		28	PET teint	300 Denier
<i>Tissu St235PET</i>	236		28	PET écru	300 Denier
<i>Tissu TI245Cot</i>	246	Toile	20	Coton	30 Nm
<i>Tissu TI185Mel</i>	185		22	Mélange coton, PET	30 Nm
<i>Tissu TI200PET</i>	197		22	PET écru	300 Denier

Grâce aux clichés MEB, nous avons effectué au minimum 20 mesures du diamètre apparent des fils de chaîne et des fils de trame pour chaque échantillon. Les résultats sont donnés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Diamètre apparent des fils de chaîne et de trame : groupe III

Échantillon	Chaîne		Trame	
	Diamètre apparent ( $\mu\text{m}$ )	Largeur IC	Diamètre apparent ( $\mu\text{m}$ )	Largeur IC
<i>Tissu St300Cot</i>	217	21	357	45
<i>Tissu St210Mel</i>	286	22	258	12
<i>Tissu St215PET</i>	331	33	265	22
<i>Tissu St235PET</i>	268	19	336	20
<i>Tissu Tl245Cot</i>	258	18	367	26
<i>Tissu Tl185Mel</i>	316	33	256	23
<i>Tissu Tl200PET</i>	323	19	276	12

## II.2 Tissus floqués

Quatre échantillons de tissu floqué (Figure II-5) ont été produits par l'entreprise INCOTEX CLARA LANDER (Besançon).

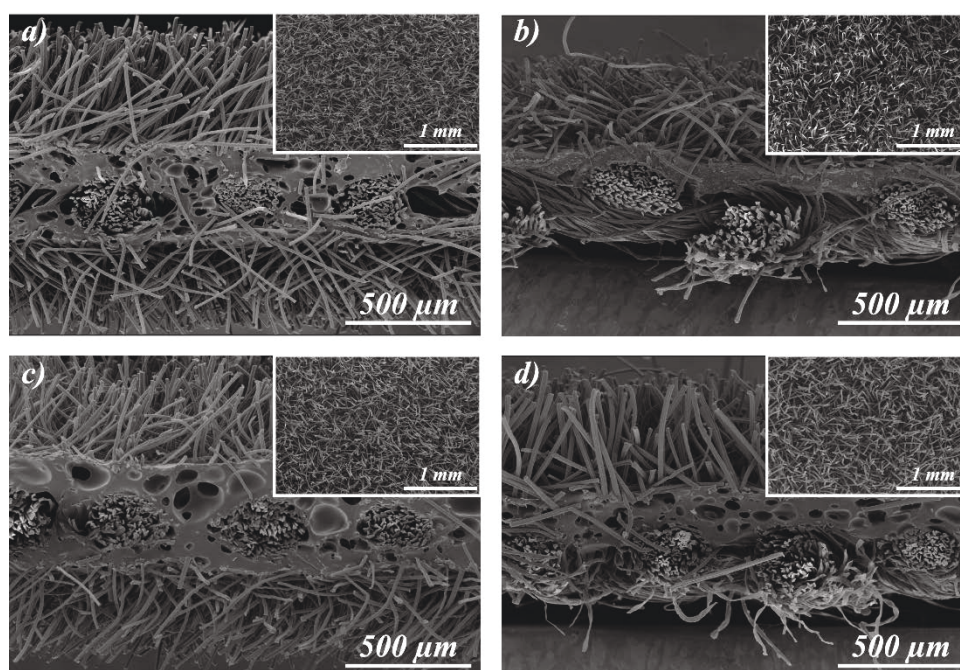


Figure II-5 : Photos MEB des tissus floqués I : a) Floqué D13L42 ; b) Floqué D14L40 ; c) Floqué D16L41 ; d) Floqué D18L44. Les clichés encadrés sont les vues de dessus.

Les échantillons sont composés d'un tissu en toile (100% coton) sur lequel des poils en viscose ont été collés par flocage à l'aide d'une colle acrylate. L'orientation des poils par rapport à la surface est plus ou moins aléatoire. On peut néanmoins remarquer qu'en moyenne, les poils sont orientés perpendiculairement à la surface pour l'échantillon D18L44

(Figure II-5 d). Pour D13L42 et D16L41, (Figure II-5 a et c), ils présentent une orientation de l'ordre de 55°. Pour D14L40 (Figure II-5 b), ils semblent beaucoup plus couchés.

Le Tableau II-6 regroupe le titre des poils donné par le fournisseur ainsi que les résultats des mesures de longueur et de diamètre des poils effectuées à partir de clichés MEB. Ces mesures sont faites à partir de 20 mesures au minimum pour chaque échantillon.

*Tableau II-6 : Caractéristiques des poils composant les tissus floqués I*

Échantillon	Matière poils	Titre poils (tex)	Longueur poils (µm)	Diamètre poils (µm)
<b>Floqué D13L42</b>	Viscose	0,17	421 ± 15	13,1 ± 0,3
<b>Floqué D14L40</b>		0,17	401 ± 25	14,3 ± 0,4
<b>Floqué D16L41</b>		0,17	414 ± 18	15,9 ± 0,4
<b>Floqué D18L44</b>		0,33	442 ± 15	18,5 ± 0,7

Une étude statistique (analyse de variance et test de Student 2 à 2) a été réalisée afin de déterminer s'il existe une différence significative entre la longueur des poils de ces échantillons. Les résultats montrent que les échantillons peuvent être classés en deux groupes A et B (Tableau II-7). Par conséquent, on pourra raisonnablement considérer que la longueur des poils de tous les échantillons est peu différente. La même étude a été menée pour le diamètre des poils et a montré une différence significative quel que soit l'échantillon. On pourra donc utiliser ces échantillons pour étudier l'influence de la variation du diamètre des poils.

*Tableau II-7 : Classement des échantillons en fonction de la longueur des poils*

Échantillon	Groupes	
<b>Floqué D13L42</b>	A	B
<b>Floqué D14L40</b>	A	
<b>Floqué D16L41</b>	A	
<b>Floqué D18L44</b>		B

D'autres tissus floqués (Figure II-6) ont été fournis par DHJ INTERNATIONAL (Sélestat).



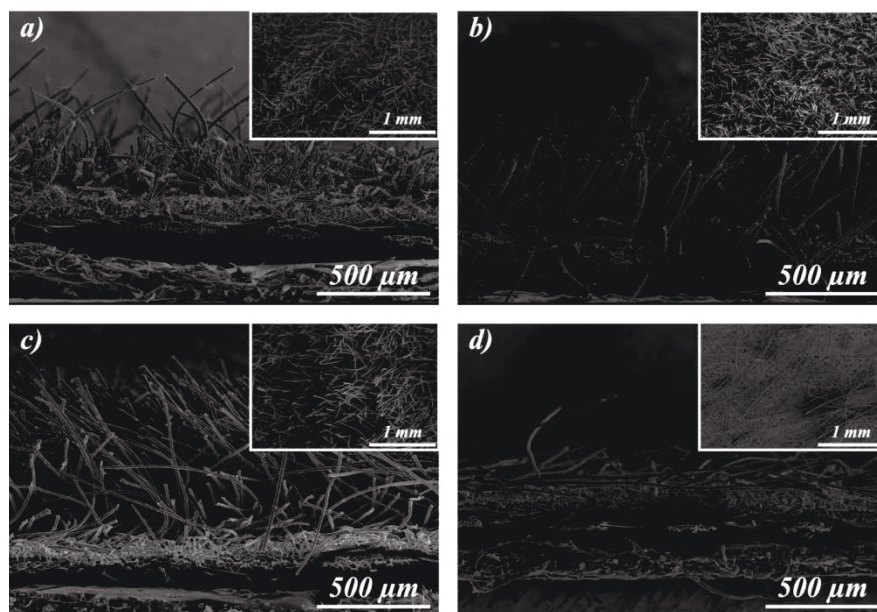


Figure II-6 : Photos MEB des tissus floqués II : a) Floqué D13L24; b) Floqué D13L48; c) Floqué D13L82; d) Floqué D13L150. Les clichés encadrés sont les vues de dessus.

Il s'agit de quatre tissus en toile sur lesquels des poils en polyester (PET), ayant un titre de 0,13 Tex, ont été collés par flocage. Nous observons, d'après la Figure II-6 a-c, que les poils sont en moyenne inclinés à  $65^\circ$  par rapport à l'horizontale avec une dispersion assez importante. Cependant, pour le *Floqué D13L150*, on remarque que les poils sont plutôt couchés. Dans le cas du *Floqué D13L24*, on observe deux populations de longueur : des poils longs avec une faible densité et des poils courts très denses (la détermination de la longueur et du diamètre a été faite pour ces derniers). Les différentes caractéristiques fournies et déterminées, à partir des clichés MEB, sont données dans le Tableau II-8. Ces moyennes ont été calculées à partir de 25 mesures minimum pour chaque paramètre.

Tableau II-8 : Caractéristiques des poils composants les tissus floqués II

Échantillon	Matière poils	Longueur poils ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre poils ( $\mu\text{m}$ )
<i>Floqué D13L24</i>	polyester	$243 \pm 15,5$	$13 \pm 0,2$
<i>Floqué D13L48</i>		$478 \pm 14$	$13,4 \pm 0,21$
<i>Floqué D13L82</i>		$818 \pm 34$	$13,1 \pm 0,22$
<i>Floqué D13L150</i>		1500	$12,9 \pm 0,25$

Les diamètres des poils de chaque échantillon étant similaires, on pourra donc utiliser ces échantillons pour étudier l'influence de la variation de la longueur des poils.

### II.3 Tricot Velours

Quatre échantillons de tricot velours (Figure II-7) en polyester ont également été étudiés. L'armure du tricot est un jersey.

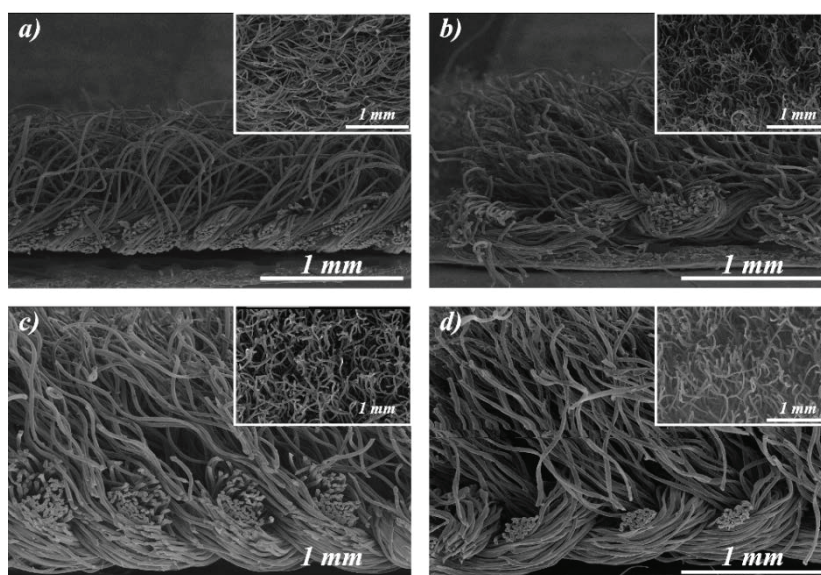


Figure II-7 : Photos MEB des tricots velours : a) Velours D19L67 ; b) Velours D20L59 ; c) Velours D27L110 ; d) Velours D32L112. Les clichés encadrés sont les vues de dessus

Au vu de ces clichés, nous pouvons estimer l'orientation des poils à  $65^\circ$  par rapport à l'horizontale avec une grande fluctuation autour de cette moyenne. Le Tableau II-9 regroupe les valeurs de la longueur (15 mesures minimum par échantillon) et le diamètre (30 mesures minimum par échantillon) des poils de ces velours déterminés grâce aux photos MEB.

Tableau II-9 : Différents éléments de construction des tricots velours

Échantillon	Longueur poils ( $\mu\text{m}$ )	Diamètre poils ( $\mu\text{m}$ )
<i>Velours D19L67</i>	$675 \pm 33$	$19,1 \pm 0,3$
<i>Velours D20L59</i>	$594 \pm 42$	$20,2 \pm 1$
<i>Velours D27L110</i>	$1105 \pm 62$	$26,7 \pm 1$
<i>Velours D32L112</i>	$1120 \pm 72$	$31,6 \pm 1,9$

Plusieurs études statistiques ont été réalisées afin de déterminer s'il existe une différence significative entre les 4 échantillons pour la longueur et le diamètre des poils. La longueur des poils est différente entre les divers échantillons sauf pour le *Velours D32L112* et le *Velours D27L110*. Tous les échantillons possèdent un diamètre différent des autres. Le Tableau II-10 présente un classement de ces échantillons relativement aux deux paramètres.

Tableau II-10 : Classement des tricots velours en fonction de la longueur et du diamètre des poils

Échantillon	Groupes	
	Longueur poils	Ø poils
<i>Velours D19L67</i>	A	A
<i>Velours D20L59</i>	B	B
<i>Velours D27L110</i>	C	C
<i>Velours D32L112</i>	C	D

## II.4 Non Tissé

Des non-tissés (SOPREMA/Strasbourg) ont également été testés (Figure II-8). Les différentes caractéristiques sont dans le Tableau II-11.

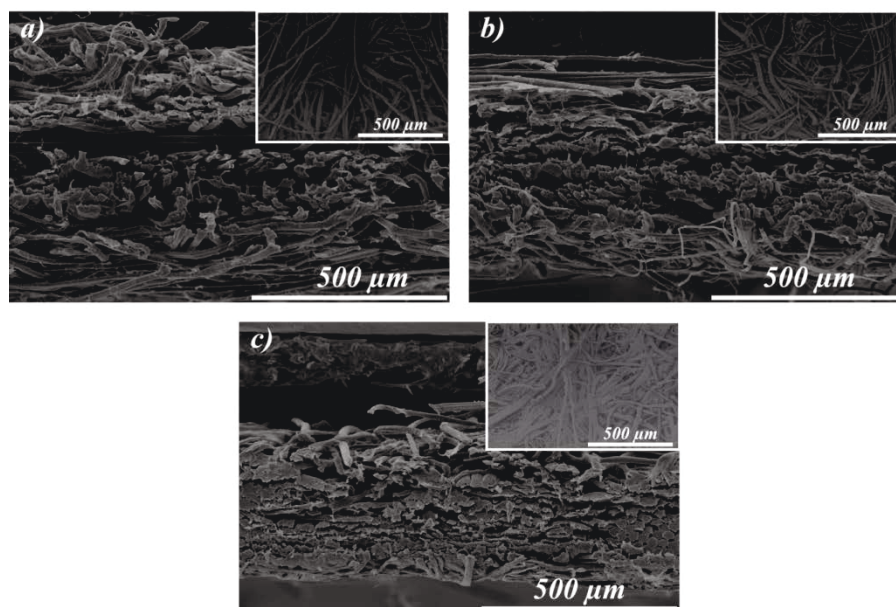


Figure II-8 : Photos MEB des non-tissés: a) hydrophile ; b) hydrophobe sans calandrage ; c) hydrophobe avec calandrage ; Les clichés encadrés sont les vues de dessus.

Tableau II-11 : Caractéristiques des différents non-tissés

Échantillon	Matière	Traitement effectué
<b>SOPREMA A</b>	non tissé à base de lin	Aucun
<b>SOPREMA B</b>		Traitement fluoré
<b>SOPREMA C</b>		Traitement fluoré et calandrage

Ainsi, nous pouvons étudier l'effet du calandrage sur la mouillabilité de la surface

## II.5 Traitements hydrophobe

Certains échantillons, initialement hydrophiles, ont été traités chimiquement pour les rendre hydrophobes. Nous avons effectué deux types de traitement hydrophobe ; l'un est un traitement par foulardage et l'autre est un traitement par plasma. Ce dernier a été effectué en deux modes : plasma continu et plasma pulsé.

### II.5.1 Traitement par foulardage

La procédure suivie pour rendre les substrats textiles hydrophobes est schématisée sur la Figure II-9.

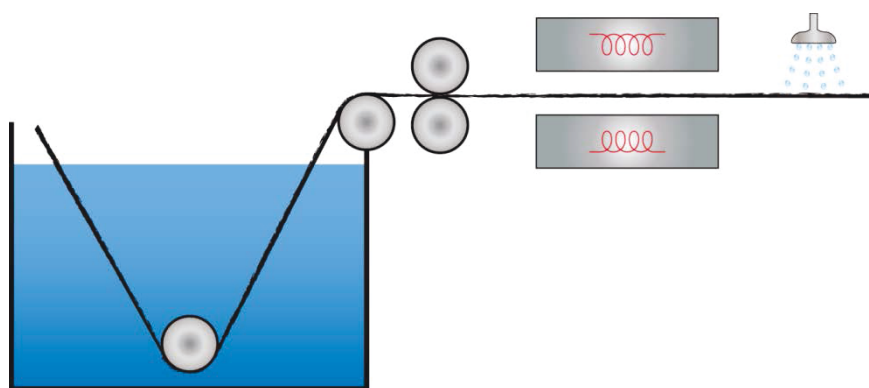


Figure II-9 : Schéma de la procédure du traitement hydrophobe par foulardage

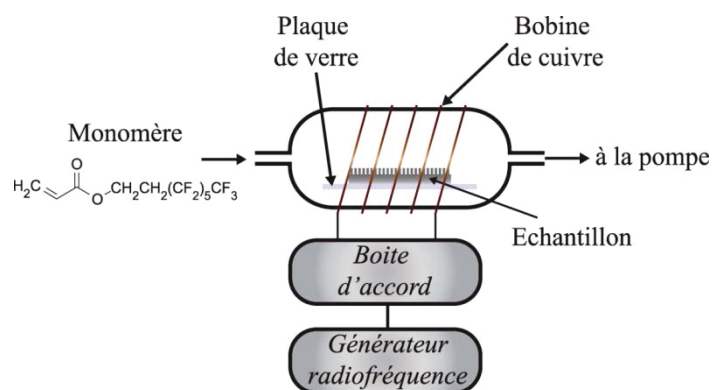
Dans un premier temps, nous avons imprégné l'échantillon pendant 2 minutes dans un bain composé de 10% d'un produit fluoré (Nuva® 2110 de chez Clariant), 1% d'un réticulant qui aide à fixer les produits répulsif (PHOBOL® XAN Extender de chez HUNTSMAN) et d'eau. Ensuite, le substrat est passé au foulard pour bien imprégner l'échantillon et enlever l'excès de produit. A ce stade, l'échantillon est passé à la rame pendant 2 minutes à une température de 200°C. Finalement, l'échantillon est rincé à l'eau froide et séché à l'air libre.

### II.5.2 Traitement plasma

L'avantage du traitement plasma réside dans sa propreté par rapport à un traitement chimique classique puisqu'il n'y a pas de rejet de produits. Les traitements par polymérisation plasma ont été effectués dans un réacteur cylindrique en verre à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Figure II-10). Ce réacteur est équipé d'un générateur (*Dressler, Cesar 133*) délivrant, à une puissance s'échelonnant entre 0 et 300 W, une onde électromagnétique radiofréquence (13,56 MHz). La puissance incidente ( $P_i$ ) et la puissance réfléchie ( $P_r$ ) sont mesurées à l'aide d'un Wattmètre intégré. Une boîte d'accord (*Dressler, VM1500 W-IPC*), placée entre le générateur et le réacteur, permet d'obtenir une puissance incidente maximale et une puissance réfléchie minimale. Le générateur permet aussi de travailler à la fois en mode pulsé et en mode continu. L'enceinte de traitement est une chambre de 310 mm de longueur et de 255 mm de largeur contenant une électrode externe en cuivre qui est directement reliée à la boîte d'accord. L'électrode permet la génération de plasma par couplage inductif. La chambre est aussi munie, sur ses côtés, de deux ouvertures permettant l'arrivée de gaz et l'évacuation de l'enceinte par le système de pompage.

Le système de pompage est constitué principalement d'une pompe primaire rotative à deux étages (Edwards) permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar. La pression est mesurée au moyen d'une jauge combinée Pirani/cathode froide ACC 1009. Le flux de gaz est

contrôlé par un régulateur (vanne) de tube d'injection de monomère. Avant chaque expérience, le réacteur est nettoyé par un traitement plasma d'air pendant 30 minutes à forte puissance (60W).



**Figure II-10 : Schéma du dispositif du traitement hydrophobe par plasma**

Après avoir placé le substrat textile au centre de la chambre de traitement sur une plaque de verre, le réacteur est mis sous vide avec le système de pompage jusqu'à une pression de  $10^{-4}$  mbar. Par la suite, la vapeur de monomère 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluorooctyl acrylate (97%, Sigma-Aldrich) est introduite jusqu'à une pression de 0,25 mbar, maintenue constante avec un flux de monomère d'environ  $1,6 \times 10^{-9}$  kg.s<sup>-1</sup>. La vapeur de monomère purge le réacteur pendant au moins 5 min avant de générer la décharge plasma à 40 W.

Pour chaque type d'échantillon, deux traitements par plasma sont réalisés sur un substrat différent. Le premier est un traitement par polymérisation plasma en mode continu pendant 5 minutes et le second est une polymérisation par plasma en mode pulsé appelé aussi mode continu répétitif. Le traitement répétitif consiste à répéter 5 fois le traitement plasma pendant une minute et entre chaque traitement le générateur est mis hors tension pendant 2 min. Au cours de ce dernier traitement, le flux de monomère est maintenu tout au long du traitement (y compris les 2 min entre chaque réallumage de la décharge lumineuse). À la fin du traitement, le générateur est arrêté et le flux de la vapeur de monomère est maintenu pendant encore 5 min. Enfin, la chambre de traitement est remise à la pression atmosphérique, et les échantillons sont retirés. Les échantillons traités auront donc a priori la même chimie de surface. Les différences de mouillage seront uniquement dues à la géométrie de surface, en tout cas pour les propriétés de mouillage naturelles. Nous présentons dans le chapitre suivant les méthodes retenues pour mesurer ces propriétés ainsi que celles au mouillage forcé.



### III. Dispositifs et méthodes de mesures

#### III.1 Mouillabilité

La mesure de l'angle de contact statique (ou naturel)  $\theta^*$  permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface à l'état naturel c'est-à-dire sans contrainte extérieure. La mesure de l'hystérésis entre l'angle d'avancée  $\theta_a$  de la goutte et au retrait  $\theta_r$  de la goutte permet d'obtenir des renseignements sur l'adhérence de la goutte sur la surface. Elle est liée à la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface. Les mesures d'angles sont effectuées à une température de  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $65\% \pm 5\%$  afin d'assurer le conditionnement des étoffes. Plusieurs mesures ont été faites en différents endroits de la surface des substrats textiles.

##### III.1.1 Mesure de l'angle de contact statique

Une goutte d'eau de  $5\mu\text{L}$  est déposée délicatement sur la surface du substrat textile à analyser à l'aide d'une micropipette (Finnpipette F1, Thermo Scientific) (Figure II-11). Le volume de  $5\mu\text{L}$  a été choisi comme compromis afin de minimiser l'effet de la gravité [106,125,126] tout en conservant une taille de goutte assez importante (2 mm de diamètre) pour reposer sur un nombre suffisant de rugosités caractéristiques de la surface textile.. L'image de la goutte est capturée via une caméra vidéo (IDS UI-1485LE-M, Stemmer Imaging) à l'aide de son logiciel (uEye Cockpit).

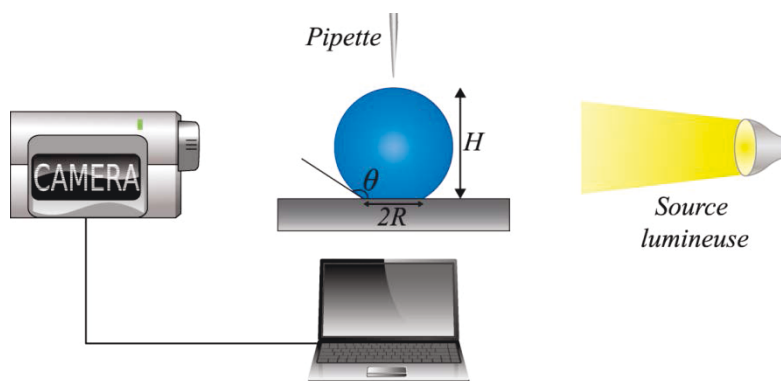


Figure II-11 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'angle de contact statique

Un logiciel de traitement d'image (ImageJ) combiné à une méthode d'interpolation (Dropsnake) a été utilisé pour mesurer l'angle de contact côté droit ( $\theta_d$ ) et l'angle de contact côté gauche ( $\theta_g$ ). L'angle de contact statique  $\theta^*$  est la moyenne entre  $\theta_d$  et  $\theta_g$ . D'autres grandeurs caractérisant le profil de la goutte (diamètre de l'aire de contact et hauteur) ont été extraites de ces images à l'aide d'ImageJ.

### III.1.2 Mesure de l'hystérésis

Pour cette mesure, la goutte d'eau a un volume de 40  $\mu\text{L}$ . Elle est déposée délicatement sur la surface du substrat textile à analyser. Celui-ci est fixé à un support inclinable, horizontal au moment du dépôt de la goutte. Un moteur, asservi en vitesse, assure l'inclinaison du support avec une vitesse angulaire de 0,55°/s afin d'avoir un régime quasi-statique (Figure II-12). La mesure s'arrête lorsque la goutte roule sur la surface ou quand le plan mobile atteint son maximum d'inclinaison qui est de l'ordre de 70° [127–129].

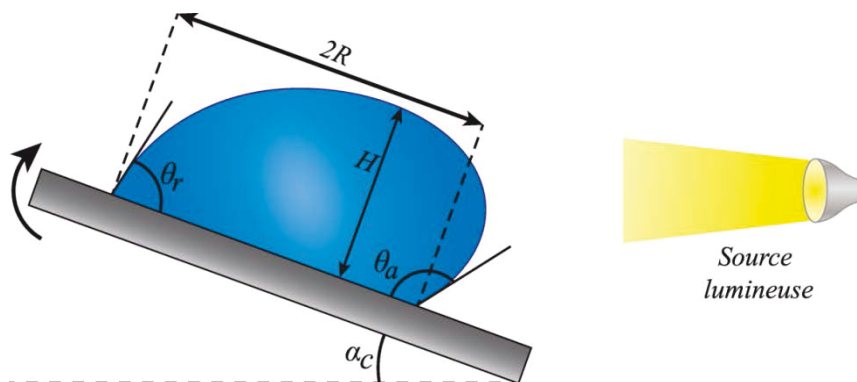


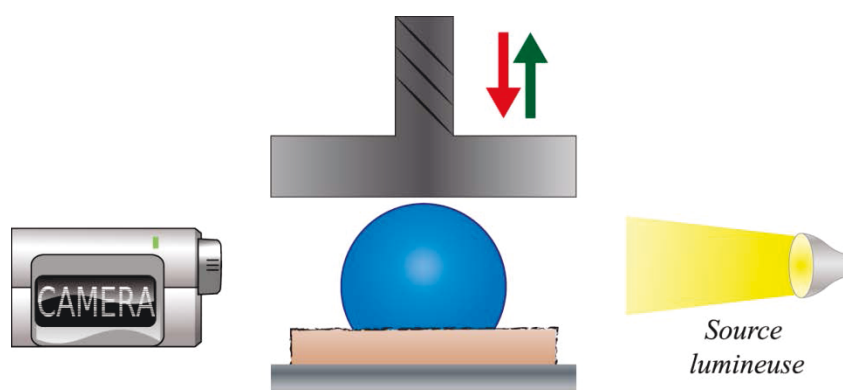
Figure II-12 : Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'hystérésis

L'enregistrement de l'essai se fait avec une caméra (la même qu'au-dessus) avec une vitesse d'acquisition de 3 images/seconde. Cet enregistrement est numérisé (à l'aide du logiciel uEye Cockpit) et ensuite échantillonné en séries d'images (à l'aide du logiciel VirtualDub). Ceci permet de sélectionner l'image du moment qui précède immédiatement le glissement ou le roulement de la goutte sur la surface inclinée. Le logiciel de traitement d'image (ImageJ) et la méthode d'interpolation (Dropsnake) permettent de mesurer l'angle d'avancée  $\theta_a$  et de retrait  $\theta_r$  et ainsi de déterminer l'hystérésis  $\Delta\theta$ . D'autres grandeurs ont été aussi mesurées à partir de cette dernière image sélectionnée : le diamètre de l'aire de contact  $2R$ , la hauteur de la goutte  $H$  ainsi que l'angle de glissement  $\alpha_c$  (l'angle d'inclinaison du plan mobile au moment du « décrochage » de la goutte).

### III.2 Compression de la goutte

Les essais de compression de la goutte ont été réalisés sur le module de compression de la chaîne de mesure Kawabata Evaluation System pour les étoffes. Ce module est normalement conçu pour mesurer les propriétés en compression des substrats de type textile, papier ou film. Il permet de mesurer l'énergie de compression, la compressibilité, la résilience et l'épaisseur de l'échantillon. Dans notre étude, nous plaçons une goutte à la surface du textile et nous utilisons le palpeur de l'appareil pour écraser la goutte. Ce palpeur a une surface de 2  $\text{cm}^2$  et a

été couvert d'un film Téflon pour le rendre le moins mouillant possible. Des tests de réalisation de palpeur en PTFE ainsi que PTFE traité par plasma ont été menés mais la non-mouillabilité n'a pas pu être améliorée. Lors de l'expérience de compression, le palpeur descend à vitesse contrôlée de  $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$ . Il entre en contact avec la goutte de liquide, la comprime et s'arrête lorsque le capteur de force placé sous le support de l'échantillon atteint la force choisie. Pour la plupart de nos essais, nous avons choisi des forces de 0,2N ou 2N, ce qui, rapporté à l'aire du palpeur, correspond à une pression respective de 1 kPa et 10 kPa. D'autres pressions ont été utilisées pour certains échantillons. La Figure II-13 illustre le dispositif utilisé pour la compression de la goutte.



*Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental pour la compression de la goutte*

Une goutte de  $5 \mu\text{L}$  est déposée délicatement, à l'aide d'une micropipette, sur le textile testé maintenu sur la plateforme du module de compression. La compression et la relaxation de la goutte sont enregistrées grâce avec une caméra (la même qu'au-dessus) avec une vitesse d'acquisition de 3 images/seconde. Cet enregistrement est numérisé (à l'aide du logiciel uEye Cockpit) et ensuite échantillonné en séries d'images (à l'aide du logiciel VirtualDub). Ceci permet de sélectionner les images avant et après la compression. Les mesures de l'angle de contact avant et après compression ainsi que d'autres grandeurs (diamètre de l'aire de contact, hauteur de la goutte, diamètre de la goutte) ont été effectuées selon la procédure décrite dans III.1.1.

### III.3 Autres mesures

#### III.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons observé la structure des différentes surfaces textiles à l'aide du MEB. Les clichés obtenus ont permis la détermination de certains paramètres géométriques. La microscopie électronique à balayage, dont le principe est illustré sur la Figure II-14, est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces capable de produire des images en

haute résolution de la surface d'un échantillon. La principale difficulté réside dans la phase de préparation de l'échantillon à tester. Dans certains cas, une métallisation de la surface est nécessaire. Cette métallisation est, en général, réalisée par un dépôt d'or-palladium obtenu par pulvérisation cathodique. Elle est effectuée sous vide pendant 2 minutes au moyen d'un métalliseur de marque POLARON E5100. Une métallisation trop sévère peut créer dans certains cas un endommagement de l'échantillon.

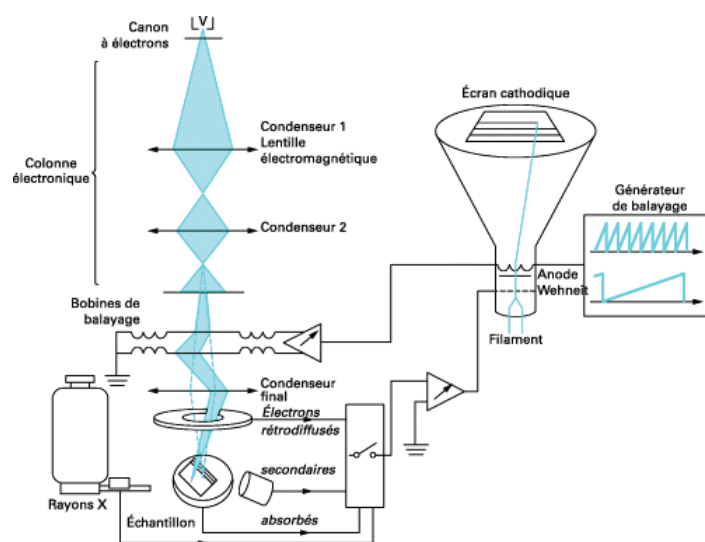


Figure II-14 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [130]

Les observations morphologiques en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un MEB HITACHI S-2360 dont la tension d'accélération de travail est comprise entre 8 et 22 kV. Ce microscope permet d'atteindre des grossissements allant jusqu'à 1000x pour un polymère sans métallisation et sous vide partiel (0,01 à 0,2 Torr). Au-delà, les phénomènes de charge statiques peuvent devenir gênants. Cette méthode nous a permis, dans le cas des tissus, d'évaluer l'armure ainsi que ses différentes dimensions et celles des fils. Le MEB nous a également permis de déterminer, pour les tissus floqués, la densité des poils, leurs longueurs et leurs diamètres.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la dispersion du traitement hydrophobe dans le substrat textile, nous avons utilisé le MEB couplé à la spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS). L'EDX est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire basée sur le principe que chaque élément chimique a une structure atomique propre permettant un ensemble unique de pics sur son spectre de rayons X. Elle permet de déterminer la composition chimique élémentaire d'un échantillon en utilisant les rayons X émis par ce dernier lorsqu'il est bombardé avec un faisceau focalisé d'électrons.

### III.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (cf. annexe A.I) constitue une technique intéressante pour étudier la topographie des surfaces avec une sensibilité pouvant atteindre la résolution atomique. Nous avons utilisé un microscope Nanoscope IIIa équipé d'un détecteur photodiodes 4 quadrants pour analyser la surface de deux wafer de silicium qui ont été traité par plasma continu et plasma pulsé en même temps que les échantillons textiles. Nous avons opté pour le « mode tapping » en utilisant une force d'appui aussi faible que possible pour éviter d'abîmer la surface. Typiquement, nous enregistrons des images ayant un côté de 5 $\mu$ m. Le balayage s'effectue ligne par ligne avec une vitesse de 1 ligne par seconde (1Hz). La durée de l'acquisition est d'environ 7 minutes.

### III.3.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS (cf. annexe A.II) constitue une technique précieuse pour l'analyse chimique des surfaces. Cette technique nous a permis d'étudier les modifications chimiques induites à la surface du textile par le traitement plasma ainsi que l'influence du type de plasma sur sa composition.

Les analyses XPS ont été menées sur un spectromètre de type LEYBOLD LHS11, équipé d'une source au magnésium non monochromatée ( $K\alpha$ , 1253,6 eV) opérant à 330 W (11 kV ; 30 mA), ainsi que d'un analyseur hémisphérique. La surface analysée est d'environ 8 mm<sup>2</sup> et la pression de base dans la chambre d'analyse est comprise entre 10<sup>-8</sup> mbar et 10<sup>-9</sup> mbar. Les photoélectrons émis sont collectés à un angle de 90° par rapport à la surface. Le spectre général est enregistré avec une énergie de 500 eV alors que pour les spectres de haute résolution (C1s, O1s, F1s), elle est fixée à 100 eV. La raie du pic C1s située à 285 eV attribuée aux liaisons C-C, C-H est prise comme référence. Les spectres XPS sont décomposés en éléments gaussiens-lorentziens (30%) avec des largeurs à mi-hauteur (FWHM) identiques grâce au logiciel « CasaXPS ». La composition de la surface (exprimée en % atomique) est déterminée par intégration de l'aire des pics de chaque composante et en tenant compte du facteur de transmission du spectromètre, du libre chemin moyen parcouru et des facteurs de sensibilité expérimentaux des éléments C1s : O1s : F1s (respectivement de 1.00 : 2.85 : 1.77).

### III.3.4 Ellipsométrie laser à annulation

L'ellipsométrie (cf. annexe A.III) est une technique optique qui permet de mesurer l'épaisseur d'une couche de polymère. Cette technique de mesure a été utilisée pour déterminer les épaisseurs des films déposés par différents types de plasma sur des wafer de Silicium.

L'ellipsomètre laser à annulation qui a été utilisé est le Multiskop (Optrel GBR, Berlin, Allemagne). Il est composé d'une source monochromatique, ayant une longueur d'onde 532 nm et une largeur de spot de 0,6 mm, suivi par une lame quart d'onde afin d'avoir une polarisation d'onde circulaire. L'angle d'incidence de l'onde est de  $70^\circ$  par rapport à la normale à l'échantillon. Le polariseur et l'analyseur sont des prismes de Glan-Thompson dont l'orientation est motorisée. Le compensateur est une lame quart d'onde et son orientation est réglable manuellement. Le détecteur est une diode laser à quatre quadrants.

---

# **CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA MOUILLABILITÉ SPONTANÉE ET FORCÉE DES SURFACES TEXTILES**

---



Pour traduire la mouillabilité d'une surface, on mesure classiquement l'angle de contact d'une goutte de liquide posée sur la surface. Cet angle de contact est directement relié à l'aire de contact entre la goutte de liquide et la surface. Plus l'angle est grand, plus la surface de contact est petite et donc moins la surface est « mouillée ». Une autre grandeur pouvant traduire la propriété de mouillage est l'hystérésis de l'angle de contact, c'est-à-dire la différence entre l'angle de contact à l'avancée et l'angle au retrait (cf Chap 1, II-3). Cette hystérésis est directement reliée à l'angle de glissement, angle de la surface sur laquelle est déposée la goutte au-delà duquel la goutte se met à glisser. Or, si l'angle de glissement est faible, la goutte va facilement rouler et se décrocher de la surface. Cette surface sera alors non facilement mouillable. Dans son roulement sur la surface, la goutte emmène toutes les impuretés déposées sur la surface. On pourra également prêter à cette surface les propriétés « d'anti-salissure » ou « auto-nettoyante ». L'hystérésis et l'angle de glissement donne donc une idée de l'adhérence de la goutte sur la surface. Ainsi, ces deux paramètres nous permettent de caractériser la mouillabilité spontanée de la surface. Or, pour de nombreuses applications, il est important que ces propriétés perdurent sous contrainte. Nous proposons alors d'étudier le comportement au mouillage sous contrainte en soumettant la goutte déposée sur la surface à de la compression. Les paramètres pouvant permettre de traduire la robustesse de l'hydrophobicité sont les angles de contact après compression à des valeurs déterminées. Nous proposons également de traduire cette robustesse par la pression critique entraînant une perte de l'hydrophobicité de la surface.

Dans ce chapitre, nous mesurons donc l'angle de contact  $\theta^*$ , l'hystérésis  $\Delta\theta$  ainsi que l'angle de glissement  $\alpha_c$ . Ces mesures nous permettent d'analyser l'influence des différents paramètres géométriques de la surface, ainsi que des traitements subis, sur la mouillabilité spontanée de la surface textile. La deuxième partie est, quant à elle, consacrée à l'étude de la mouillabilité forcée de ces surfaces. Le but de cette étude est de pouvoir déterminer les différents paramètres principaux qui influent sur la mouillabilité forcée de la surface ainsi que l'effet de l'application d'une contrainte sur l'état d'équilibre de la goutte. Toutes les barres d'erreurs des différentes figures de ce chapitre représentent l'intervalle de confiance à 95%.

## **I. Comparaison entre deux méthodes d'interpolation**

Nous commençons, tout d'abord, par une comparaison entre deux méthodes d'interpolation. En effet, la détermination de l'angle de contact n'est pas un problème très simple car il faut positionner de manière suffisamment précise la tangente au profil au point de contact. La méthode la plus utilisée est la méthode tangente<sup>2</sup>. Cette méthode est conseillée et adaptée

pour les grandes valeurs de l'angle de contact ( $> 80^\circ$ ) et les gouttes asymétriques puisqu'elle a l'avantage de se concentrer sur les deux points triples à gauche et à droite du profil de la goutte [131,132]. Ainsi elle détermine l'angle de contact  $\theta^*$  en déterminant l'angle de contact à droite et à gauche de la goutte et en prenant la moyenne des deux valeurs. Dans cette méthode, la partie du profil de la goutte déposée qui se trouve près de la ligne de base est approchée par une fonction donnée par (III-1).

$$y = a + bx + c\sqrt{x} + \frac{d}{\ln x} + ex^2 \quad (\text{III-1})$$

Les angles de contact sont alors déterminés en ajustant les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  de manière itérative.

Cependant, pour tous nos échantillons, nous avons utilisé la méthode « dropsnake ». Elle consiste en une interpolation par morceaux à l'aide de fonctions B-splines snakes, sur un nombre limité de points (nœuds) sélectionnés sur le profil de la goutte par l'utilisateur. Aucune hypothèse n'est faite au préalable sur la forme de la goutte. Ainsi, la méthode peut s'appliquer à des gouttes asymétriques ou déformées par exemple. L'interpolation par spline cubique permet d'éviter les erreurs introduites par pixellisation et discrétisation. La mesure de l'angle de contact est très précise [133].

La Figure III-1 illustre les mesures de l'angle de contact statique  $\theta^*$  avec les deux méthodes d'interpolation tangente 2 et dropsnake.

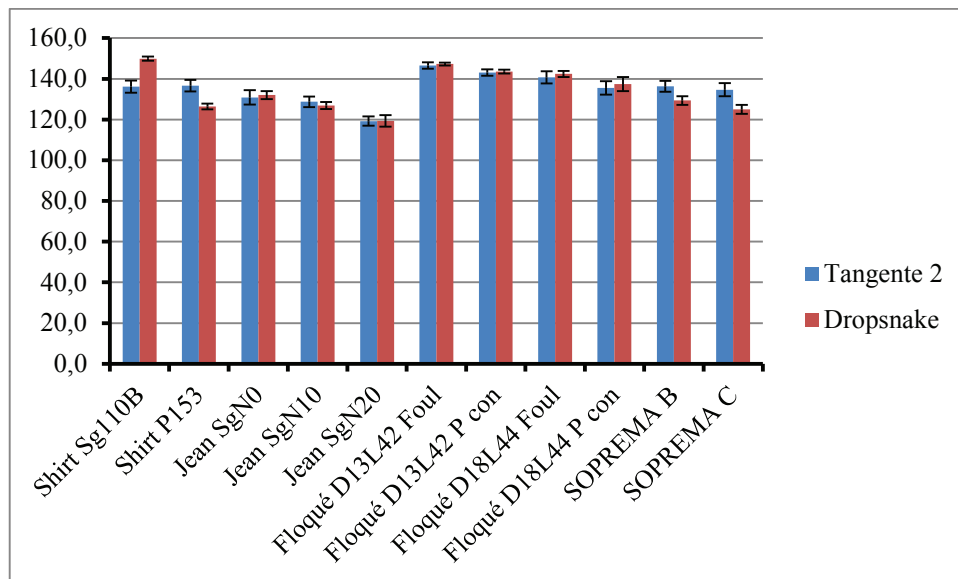


Figure III-1 : Mesure de l'angle de contact statique avec la méthode tangente 2 et la méthode dropsnake

Nous avons, ensuite, effectué un test de Student entre les deux méthodes pour chaque échantillon. Les résultats ont montré que, pour les tissus du groupe II et les tissus floqués, il n'existe pas de différence significative entre les deux méthodes. Cependant, pour les non-tissés nous avons observé une sous-estimation de l'angle de contact par la méthode dropsnake par rapport à la méthode tangente<sup>2</sup>. Cette observation est aussi valide pour un tissu du groupe I alors que le 2<sup>ème</sup> tissu possède un angle de contact surestimé par dropsnake. Ces différences sont essentiellement dues à la difficulté pour l'utilisateur de choisir les nœuds décrivant correctement le profil de la goutte. Il est raisonnable de conclure que les deux méthodes délivrent un angle de contact semblable.

## II. Tissus

L'étude de la mouillabilité spontanée a été faite dans les deux sens du tissu : chaîne et trame. En effet, après avoir posé la goutte sur le tissu, nous observons son comportement dans le sens chaîne et le sens trame. Ceci permet de déterminer, selon le tissu, s'il existe une différence de comportement entre ces deux sens. Pour chaque sens, l'angle de contact statique  $\theta^*$  a été obtenu à partir de 10 mesures minimum alors que l'hystérésis  $\Delta\theta$  ainsi que l'angle de glissement  $\alpha_c$  ont été calculés avec 5 mesures minimum.

### II.1 Tissus du groupe I

Les résultats de la mouillabilité spontanée pour le groupe I sont illustrés respectivement par la Figure III-2 et la Figure III-3.

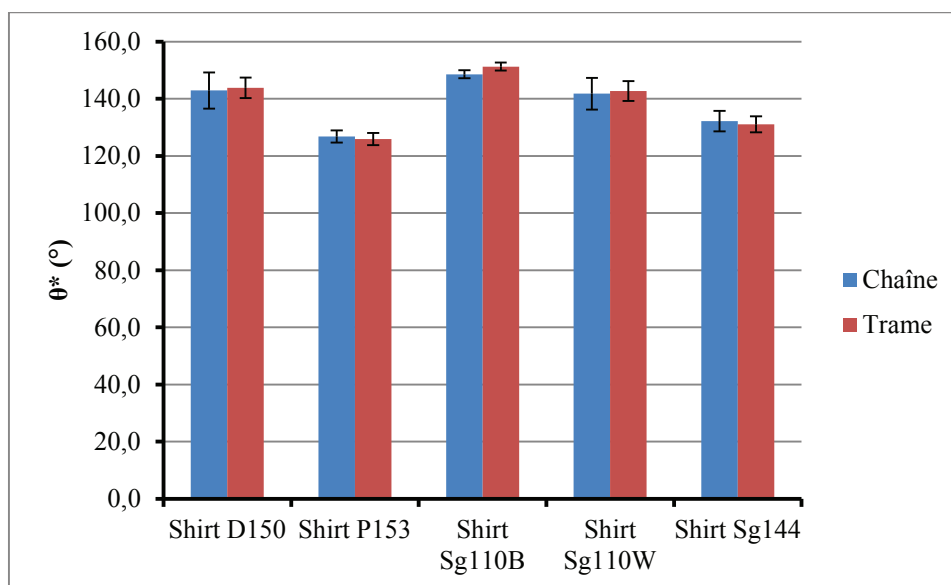


Figure III-2 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe I

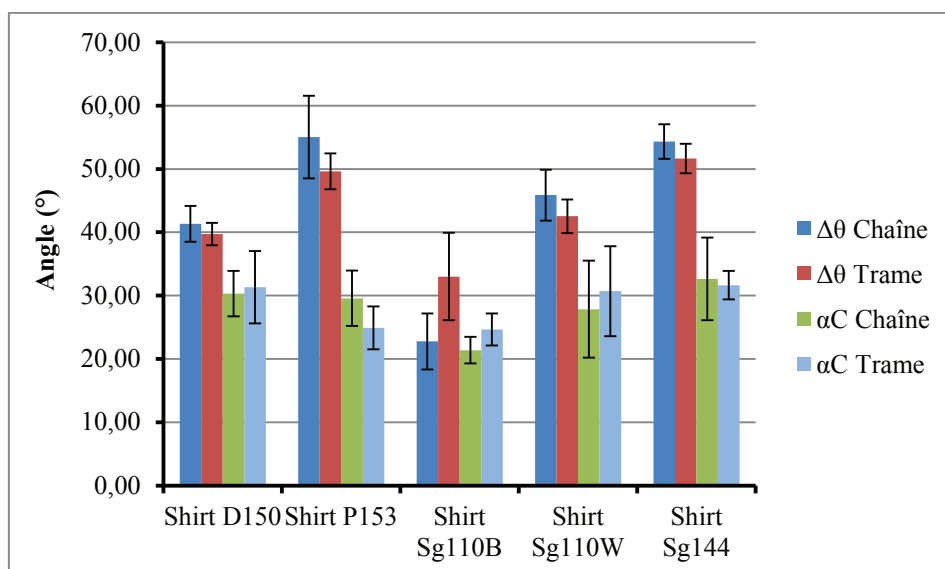


Figure III-3 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe I

L'angle de contact statique  $\theta^*$  est compris entre  $120^\circ$  et  $150^\circ$  ce qui confirme que les tissus sont bien hydrophobes. D'après ces deux figures, nous pouvons dire que le sens d'observation n'influe pas sur le résultat. En effet, quel que soit l'échantillon et la mesure effectuée (angle de contact statique, hystérésis, angle de glissement), il n'existe aucune différence significative entre le sens chaîne et le sens trame du tissu. Puisque le traitement hydrophobe est le même pour les fils de chaîne et les fils de trame, seule la rugosité dans le sens chaîne et celle en sens trame peut jouer un rôle sur la mouillabilité spontanée ( $\theta^*$ ,  $\Delta\theta$  et  $\alpha_C$ ). L'angle de contact varie entre  $125^\circ$  pour l'échantillon *P153* et  $150^\circ$  pour *Sg110B*. Nous allons essayer de donner une interprétation à cette variation d'environ  $30^\circ$  que l'on peut noter sur le Figure III-2 en se basant sur les tableaux II-1 et II-2.

Nous observons que les échantillons *Shirt D150*, *Shirt Sg110B* et *Shirt Sg110W* ont un angle de contact semblable. Concernant les deux derniers échantillons, cette absence de différence pour l'angle de contact est attribuée au fait que leur rugosité est semblable étant donné qu'ils ont un diamètre apparent du fil de chaîne et de trame ainsi que le compte chaîne et le duitage identiques. Tandis que le *Shirt D150* est totalement différent de ces deux échantillons : l'armure, le compte chaîne et le diamètre de fil de chaîne et de trame sont différents. Nous interprétons cette similitude d'angle de contact au fait que la rugosité engendrée par le *Shirt D150*, à l'aide de ces différentes caractéristiques, est équivalente à celle de deux autres. Ainsi, selon le modèle de Wenzel, nous obtenons le même angle de contact. Le *Shirt P153*, quant à lui, a la même armure que le *Shirt Sg110B* et le *Shirt Sg110W*. Cependant, il a un angle de contact plus faible que ces deux derniers. Ceci peut être expliqué par le fait que le *Shirt P153*

n'a pas les mêmes caractéristiques de fabrication : compte chaîne, duitage, nature du fil et titre. Ainsi, la rugosité de la surface du *Shirt P153* n'est pas semblable aux deux autres et par conséquent l'angle de contact est différent. Le fait que l'angle de contact du *Shirt P153* est inférieur au *Shirt Sg110B* et *Shirt Sg110W* indique que cette rugosité est moins prononcée.

Pour ces tissus, la taille de l'armure (en moyenne 1,35 mm dans le sens chaîne et 8,9 mm dans le sens trame) est supérieure à la dimension de la goutte (aire de contact de diamètre 1,2 à 1,5 mm). La goutte repose sur un nombre de fils de trame qui représente à peu près 1/6 des fils de trame de l'armure alors que dans le sens chaîne la goutte repose sur quasiment la totalité des fils de chaîne constituant l'armure. Sachant que la rugosité de l'armure varie d'une zone à une autre en fonction des flottés et des diamètres des fils ainsi que de l'espacement entre eux, ceci aurait pu être la source d'une grande dispersion des résultats. Or les barres d'erreurs sont petites. La variation de l'armure à fils et fibres identiques n'a donc pas d'influence détectable sur l'angle de contact.

Les mesures d'hystérésis laisse penser que les gouttes déposées sur ces échantillons ont une configuration Wenzel ou intermédiaire puisque l'hystérésis est très importante, entre 20° et 65°, et un angle de glissement  $\alpha_c$  entre 20° et 32°. Les hystérésis les plus grandes ont été obtenues pour le *Shirt P153* et le *Shirt Sg144*. La caractéristique principale du *Shirt P153* est la présence de fils de trame en lin. Or ceux-ci ont un diamètre beaucoup plus important que les fils de trames en coton au vu de leur numéro métrique. Cette taille plus importante de rugosité peut favoriser l'empalement total (Wenzel) comparé à un empalement sans doute plutôt partiel (état intermédiaire) dans les autres cas.

## II.2 Tissus du groupe II

Pour les tissus du groupe II, la Figure III-4 représente l'angle de contact statique  $\theta^*$  alors que la Figure III-5 décrit l'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_c$  du même groupe.

Comme dans le cas des tissus du groupe I, nous constatons que l'angle de contact statique  $\theta^*$ , l'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_c$  sont généralement similaires entre le sens chaîne et le sens trame pour chaque échantillon. D'après la Figure III-4, nous constatons une diminution de l'angle de contact en fonction des cycles de lavages (0,10 ou 20) et ceci quel que soit le sous-groupe (B=Beige ou N=Noir) et le sens d'observation. Cette diminution est légèrement plus prononcée dans le sens chaîne que dans le sens trame et aussi légèrement plus importante pour le jean beige. Le test de Student a confirmé aussi que, pour le même nombre de lavage, il n'existe pas de différence de l'angle de contact entre le sous-groupe beige et le

sous-groupe noir. Ce résultat est attendu puisque tous les échantillons sont identiques du point de vue armure et traitement hydrophobe. En suivant le modèle de Wenzel, cette diminution de l'angle de contact statique  $\theta^*$  est due à la diminution de la rugosité de la surface au cours du lavage. Elle peut aussi être due à l'enlèvement du traitement hydrophobe, qui est greffé en surface, sous l'action du lavage.

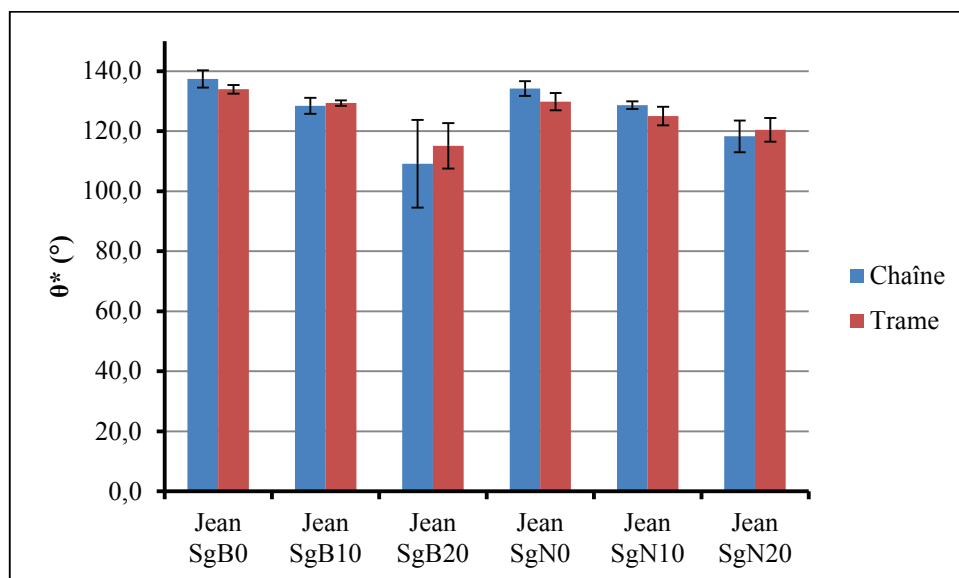


Figure III-4 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe II

En essayant d'interpréter ces observations à l'aide des résultats du diamètre apparent des fils de chaîne (Tableau II-3), nous constatons que ce dernier ne peut pas expliquer, à lui seul, la baisse de la rugosité et ainsi celle de  $\theta^*$ . En effet, dans le cas du sous-groupe beige, le diamètre des fils de chaîne se stabilise au bout de 10 cycles de lavage alors que dans le cas de sous-groupe noir, il diminue avant d'augmenter de nouveau. Ceci laisse à penser que le diamètre apparent n'est pas vraiment un paramètre influant sur l'angle de contact. D'après la Figure II-3, nous pouvons observer un petit relâchement de l'armure et les fils de chaîne deviennent plus espacés, moins tordus et plus gonflés, ce qui pourrait éventuellement expliquer la diminution de la rugosité et par conséquent celle de l'angle de contact statique. Cette diminution de l'angle de contact est de l'ordre de  $20^\circ$  pour le sous-groupe beige et de  $10^\circ$  pour le sous-groupe noir.

Par ailleurs, le lavage provoque aussi une usure de la surface qui se manifeste par une pilosité plus importante. Cette pilosité, en regardant la Figure III-5, provoquerait une augmentation de l'hystérésis et de l'angle de glissement. En effet, on observe, quel que soit le sous-groupe, une augmentation de l'hystérésis en fonction des cycles de lavages telle que l'hystérésis peut dépasser les  $100^\circ$ . Ainsi, plus la pilosité est importante, plus la goutte a du mal à se détacher

de la surface et à rouler sur le tissu. Nous pouvons alors dire qu'en plus de la rugosité due à la géométrie de surface, la pilosité est un paramètre influant sur l'hystérésis.

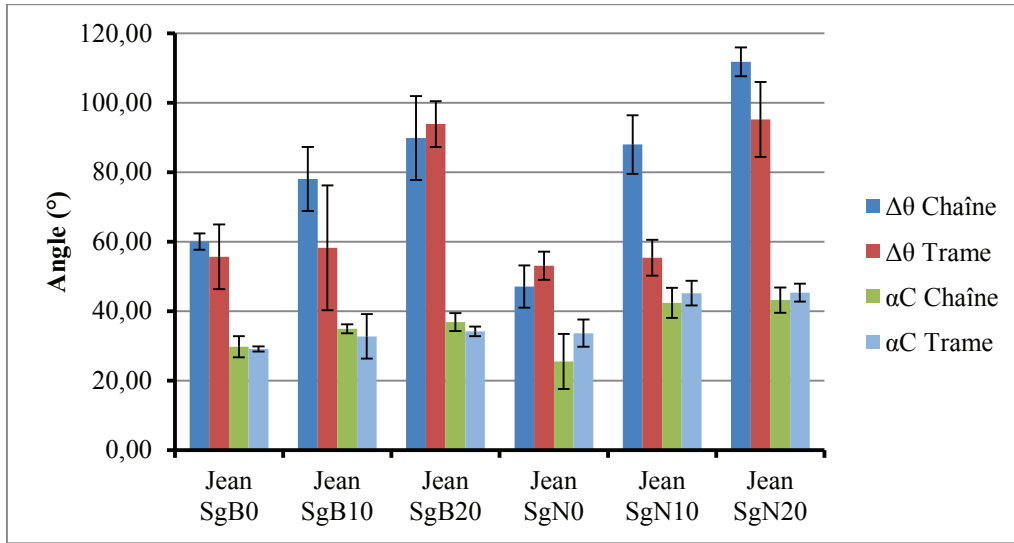


Figure III-5 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe II

### II.3 Tissus du groupe III

Le groupe III est composé de 7 tissus à effet trame dont 3 d'entre eux ont une armure de toile alors que le reste est en satin<sup>5</sup>. Ces tissus ont subi un traitement hydrophobe par foulardage. Les mesures de l'angle de contact statique  $\theta^*$  sont données par la Figure III-6 alors que celles de l'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_C$  sont illustrées dans la Figure III-7.

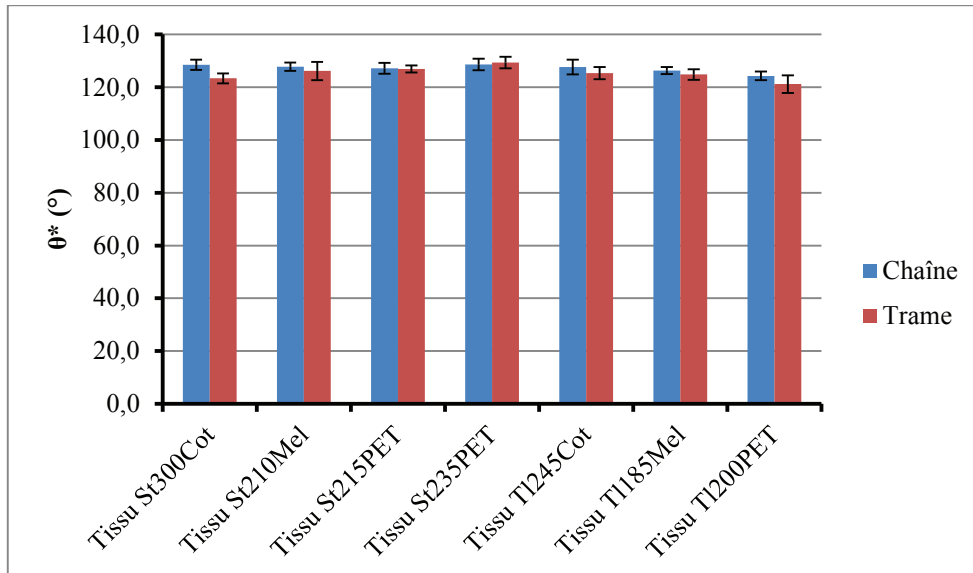


Figure III-6 : Mesure de l'angle de contact statique des tissus du groupe III

Quel que soit le tissu et quel que soit le sens d'observation, l'angle de contact statique  $\theta^*$  est de l'ordre de  $125^\circ$  donc les tissus sont hydrophobes. Nous observons pour ce groupe de tissu



ainsi que pour les deux groupes précédents, que l'angle de contact statique ne diffère pas selon le sens d'observation et que la goutte déposée sur un tissu a une base de contact circulaire. La différence de rugosité entre les deux sens demeure de faible impact sur la mouillabilité spontanée.

D'après la Figure III-6, nous constatons aussi que l'angle de contact statique  $\theta^*$  ne varie que dans un intervalle de  $10^\circ$  quel que soit l'armure et la nature du fil de trame. La nature chimique de la surface, identique pour tous les échantillons, semble prépondérante ici. La différence importante de structure de surface entre les deux armures satin et toile n'apparaît pas dans les angles de contact. Comme dans les deux autres groupes de tissus, le diamètre apparent des fils de chaîne et de trame (Tableau II-5) ne joue pas un rôle prépondérant dans la rugosité ou la mesure de l'angle de contact statique.

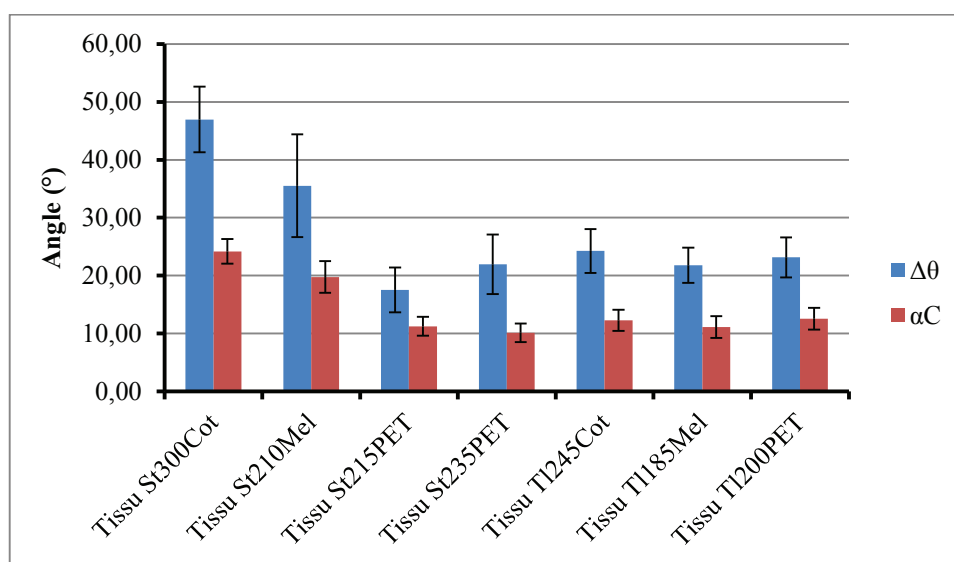


Figure III-7 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des tissus du groupe III

La Figure III-7, qui représente la moyenne entre chaîne et trame de l'hystérésis  $\Delta\theta$  et de l'angle de glissement  $\alpha_C$ , met en évidence plusieurs phénomènes. Dans tous les cas, l'hystérésis (la moyenne chaîne/trame) est supérieure à  $10^\circ$ , indiquant que la goutte se trouve dans un état Wenzel ou un état intermédiaire entre Wenzel et Cassie-Baxter. Pour l'armure toile, on ne note pas d'influence de la nature du fil. Cela pourrait signifier que la goutte est sensible, principalement, aux méso-rugosités résultant de la géométrie de l'entrecroisement des fils. Le cas du satin est assez différent puisque l'on constate que l'hystérésis peut prendre des valeurs importantes ( $45^\circ$  pour une trame coton). Elle est plus grande que dans le cas de la toile et varie suivant la nature du fil. On peut alors penser que la goutte va être sensible non seulement aux méso-rugosités mais aussi à la structure du fil et en particulier à sa pilosité. Ce

dernier paramètre est peut-être prépondérant dans la mesure où la goutte voit principalement les fils de trame qui constituent les flottés. En effet, nous avons constaté, d'après la Figure II-4, que les tissus deviennent plus pileux en augmentant le pourcentage du coton composant le tissu. On aurait pu penser que cette pilosité permettrait de former un matelas d'air emprisonné sous la goutte et favoriser l'état Cassie-Baxter. Mais, la présence et l'accentuation de cette pilosité émergente semble engendrer une augmentation de l'hystérésis et de l'angle de glissement.

## **II.4 Conclusion**

Les trois groupes de tissus nous ont permis de voir un peu plus clair dans les différents paramètres qui influent sur la mouillabilité spontanée. Nous avons constaté qu'une goutte déposée sur un tissu, quelles que soit ses caractéristiques, semble se mettre souvent en configuration Wenzel ou au mieux à un stade intermédiaire entre l'état de Wenzel et celui de Cassie-Baxter. Ainsi, la goutte épouse souvent la rugosité de la surface et l'angle de contact varie en fonction du profil de la surface. La texture de nos tissus ne permet pas d'avoir une goutte à l'état de Cassie-Baxter. Nous avons aussi constaté que, pour la mouillabilité spontanée, il n'existe pas de différence significative entre le sens chaîne et le sens trame du tissu. Par conséquent, nous pouvons dire que l'asymétrie de la rugosité de la surface textile ne génère pas une asymétrie de la goutte alors que des études sur des surfaces modèles ont montré le contraire [33,67]. Cette rugosité de la surface textile est une fonction complexe qui prend en compte les différents paramètres techniques d'un tissu (compte chaîne, duitage, titre fils, armure, nature des fibres...). En effet, nous avons pu observer que la variation d'un seul paramètre ne fait pas forcément changer le profil et ainsi l'angle de contact mais la combinaison de plusieurs changements conduits à une variation nette de la mouillabilité. Par exemple, la variation de l'armure seule, obtenue (sur les tissus du groupe I) du fait de la grande taille de l'armure par rapport à la taille de la goutte, n'entraîne pas une grande dispersion de l'angle de contact. Celui-ci n'est donc pas très sensible à la variation de rugosité provoquée par des largeurs de flottés et de pris différentes. Mise à part cette rugosité, le mouillage dynamique (hystérésis et angle de glissement) est aussi gouverné par la pilosité des fils qui peut faire accrocher énormément la goutte et l'empêcher de rouler sur la surface. Nous allons, maintenant, passer à une autre forme de textile qui est les tissus floqués et voir si ces observations et ces conclusions peuvent être aussi appliquées.

### III. Tissus floqués

Nous disposons de deux groupes de tissus floqués. Le premier groupe, Floqués I, nous permettra d'étudier essentiellement l'influence de la variation du diamètre des poils ainsi que l'influence du traitement hydrophobe. Le deuxième groupe, Floqués II, va servir à l'étude de l'impact de la variation de la longueur des poils. L'angle de contact statique  $\theta^*$  a été obtenu à partir de 10 mesures minimum alors que l'hystérésis  $\Delta\theta$  ainsi que l'angle de glissement  $\alpha_C$  ont été calculés avec 5 mesures minimum.

#### III.1 Floqués I

Ce groupe est composé de 4 échantillons qui ont tous subi un traitement hydrophobe, par foulardage ou par plasma continu. Seulement deux échantillons ont été traités par plasma pulsé. La mesure de l'angle de contact statique  $\theta^*$  des Floqués I est illustrée dans la Figure III-8 alors que les mesures de l'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_C$  sont données respectivement par la Figure III-9 et la Figure III-10.

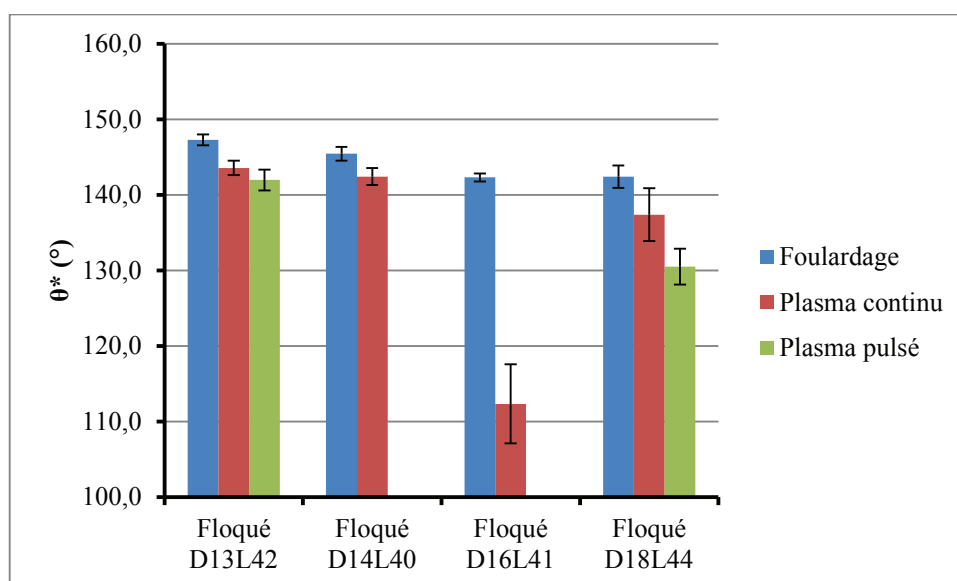


Figure III-8 : Mesure de l'angle de contact statique des Floqués I

Tous les échantillons sont hydrophobes avec un angle de contact souvent supérieur à  $130^\circ$  et qui peut atteindre quasiment  $150^\circ$  sauf pour le *Floqué D16L41* traité par plasma continu qui affiche  $110^\circ$ . La mesure de l'hystérésis et de l'angle de glissement de cet échantillon n'a pas pu se faire puisque la goutte n'a pas décroché avec une inclinaison du plateau qui a atteint  $90^\circ$ . Ces résultats concordent pour dire que le traitement plasma continu sur le *Floqué D16L41* n'a pas fonctionné correctement. Ceci montre la difficulté de rendre les substrats

textiles hydrophobes par plasma. Ainsi, le cas du *Floqué D16L41* traité par plasma continu ne sera pas discuté par la suite.

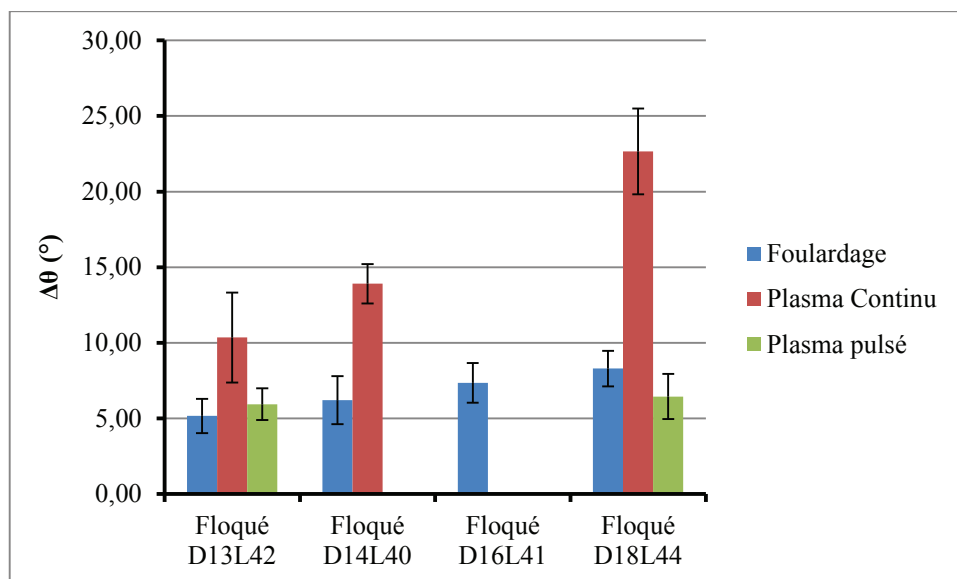


Figure III-9 : Mesure d'hystérésis des Floqués I

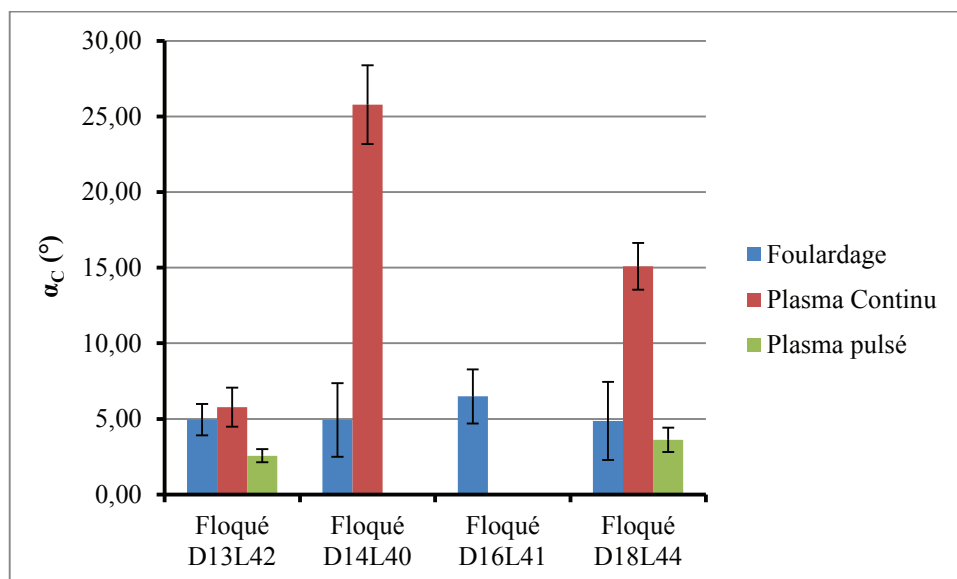


Figure III-10 : Mesure de l'angle de glissement des Floqués I

Indépendamment du traitement, nous remarquons que l'angle de contact semble légèrement diminuer quand le diamètre des poils augmente. Les valeurs de  $\Delta\theta$  et  $\alpha_c$  ( $5^\circ$  à  $8^\circ$  pour le traitement par foulardage ;  $\alpha_c < 7^\circ$ ) incitent à penser que la goutte est en configuration Cassie-Baxter. Ce qui pourrait expliquer l'évolution de  $\theta^*$  en fonction du diamètre des poils. En effet, tous ces floqués ont la même densité de poils, ainsi l'augmentation du diamètre des poils engendre une augmentation de la fraction de surface de contact avec la goutte d'eau. Par conséquent, et d'après le modèle de Cassie-Baxter, l'angle de contact diminue. Les Figure III-

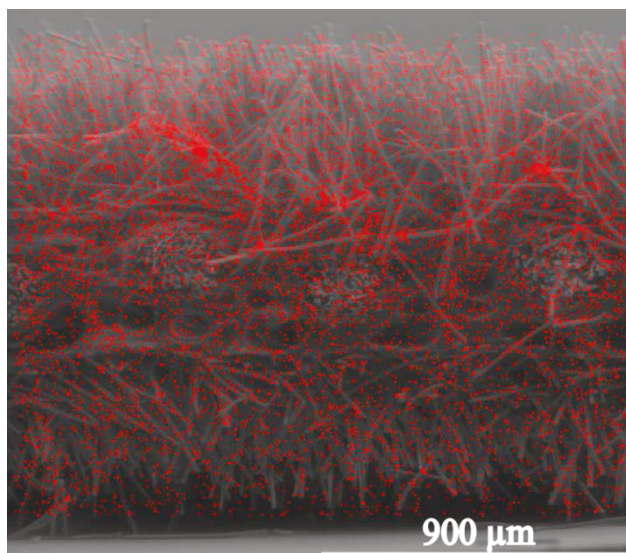
9 et Figure III-10, confirment que dans le cas du traitement par foulardage et le traitement par plasma pulsé, la goutte est à l'état de Cassie-Baxter (très faible hystérésis et faible angle de glissement). Cependant, pour le traitement plasma continu, il semble que seul l'échantillon *Floqué D13L42* pourrait être considéré comme favorable à l'état Cassie Baxter, alors que les *Floqués D14L40* et *D18L44* sont plutôt dans un état intermédiaire voire à l'état de Wenzel. En conclusion, nous avons montré que l'idée de prendre des tissus floqués pour réduire la surface de contact entre le textile et la goutte et ainsi obtenir des substrats textile très hydrophobes donne de bons résultats. Il semble que le tissu floqué est plus adapté que les tissus pour pouvoir réaliser des surfaces super hydrophobes.

Nous nous penchons maintenant, sur l'efficacité des différents traitements appliqués sur ces tissus floqués. Pour cela, nous allons étudier deux échantillons seulement : le *Floqué D13L42* et le *Floqué D18L44*.

Nous constatons que, pour obtenir un angle de contact important, le traitement par foulardage est celui qui donne les meilleurs résultats, suivi de très près par le traitement plasma continu et loin devant le traitement plasma pulsé (surtout dans le cas du *Floqué D18L44*). La diminution de l'angle de contact entre le *Floqué D13L42* et le *Floqué D18L44* est beaucoup plus importante dans le cas du plasma pulsé que les deux autres traitements. Concernant l'hystérésis, le classement de ces trois traitements change : le traitement par foulardage et plasma pulsé donnent des meilleurs résultats loin devant le traitement plasma continu. Cette différence est beaucoup plus importante dans le cas du *Floqué D18L44* avec un léger avantage du traitement plasma pulsé par rapport au foulardage. Ainsi, seul le foulardage permet d'avoir un très grand angle de contact et une faible hystérésis. Ce traitement semble alors être un traitement homogène, reproductible et fonctionnel quel que soit l'échantillon alors que le traitement plasma est très variable et imprévisible : le plasma continu donne un bon angle de contact alors que le plasma pulsé est plus adéquat pour avoir une faible hystérésis. De ces faits, nous pouvons alors dire que le traitement par foulardage est le traitement le plus efficace du point de vue hydrophobicité. Ces résultats laissent à penser que le traitement par foulardage permet de déposer une couche de polymère fluoré assez épaisse avec une nano rugosité très développée ce qui assure un comportement super hydrophobe.

Nous allons, par la suite, essayer de comprendre pourquoi le traitement plasma n'est pas aussi efficace et comparer l'effet de deux types de plasma utilisé sur la surface textile. La microscopie électronique à balayage couplée à la technique d'EDX a montré que, dans le cas

du traitement plasma continu, le monomère fluoré a été bien greffé partout dans l'épaisseur de l'échantillon (Figure III-11). Cependant, nous observons que la distribution du monomère fluoré n'est pas uniforme sur tout l'échantillon ce qui explique l'efficacité limitée du traitement comparé au foulardage.



*Figure III-11 : Photos MEB couplé à l'EDX pour l'échantillon Floqué D16L41 traité par plasma continu. Les points rouges représentent l'élément Fluor greffé.*

Afin d'avoir une description quantitative de la composition chimique de la surface, nous avons réalisé une analyse XPS pour un échantillon du *Floqué D13L42* à l'état brut, après un traitement de plasma continu et un traitement plasma pulsé. La composition quantitative de la surface en élément chimique est illustrée dans le Tableau III-1 et les différents spectres sont en annexe (cf. annexe A.IV). Ainsi, nous avons pu déterminer que le traitement plasma continu permet d'avoir une surface hydrophobe composée à 39,5% de fluor alors que le traitement plasma pulsé permet d'avoir une surface encore plus hydrophobe composée de 53% de fluor. Ceci montre bien que le traitement pulsé permet de greffer plus de monomère fluoré que le traitement plasma continu. Cependant, ce résultat est contradictoire avec les résultats de l'angle de contact. En effet, nous nous attendions à une augmentation de l'angle de contact avec l'augmentation du pourcentage de Fluor qui compose la surface or l'angle de contact est légèrement supérieur dans le cas du plasma continu (39,5%). Ce résultat reste sans explication convaincante. Néanmoins, nous pouvons avancer une hypothèse qui est que le traitement plasma pulsé a une distribution de Fluor encore plus aléatoire que celle obtenue par le plasma continu ce qui pourrait éventuellement expliquer ce résultat.

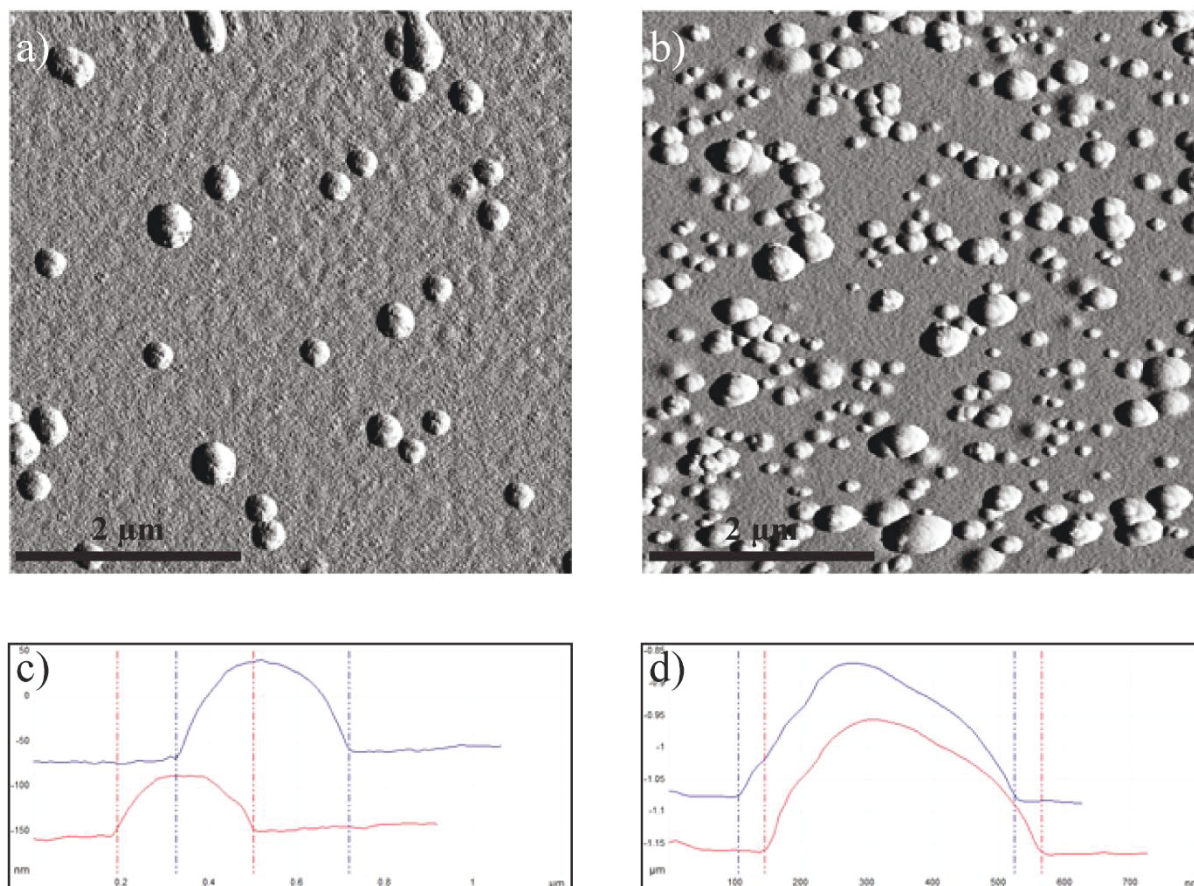
Tableau III-1 : Composition élémentaire chimique de la surface du Floqué D13L42 selon le traitement appliqué

Élément chimique	Brut (%)	Plasma continu (%)	Plasma pulsé (%)
<i>C1s</i>	67,74	50,79	41,6
<i>O1s</i>	25,98	9,69	5,38
<i>F1s</i>	0	39,5	53,36
<i>N1s</i>	0,93		
<i>S2p</i>	3,51		
<i>Na1s</i>	1,84		

Un wafer de silicium a été traité par plasma en même temps que les échantillons afin d'avoir une idée plus précise sur la rugosité créée par le plasma continu ainsi que le plasma pulsé. L'épaisseur moyenne de la couche du monomère déposée a été déterminée à l'aide de l'ellipsomètre à annulation. Pour le plasma continu, elle est de 196 nm alors que le traitement plasma pulsé permet de déposer une couche d'une épaisseur de 137 nm seulement. Ceci montre que le plasma continu permet de déposer une couche plus épaisse que celle déposée par le plasma pulsé ce qui pourrait éventuellement expliquer l'avantage du plasma continu observée toute à l'heure concernant l'angle de contact.

Ces deux échantillons ont été aussi observés avec le microscope à force atomique (Figure III-12). Les deux traitements plasma créent une rugosité nanométrique qui est plus dense dans le cas du plasma pulsé (Figure III-12 b). Dans le cas du traitement plasma continu, les bosses sont bien sphériques et symétriques par rapport au centre (Figure III-12 c). Le rayon moyen à la base et la hauteur moyenne des bosses est respectivement de 121 nm et 5,5 nm. La Figure III-12-a montre bien que la dispersion en hauteur et en rayon à la base est faible. Pour le traitement plasma pulsé, les bosses sont plutôt asymétriques par rapport au centre (Figure III-12 d) ; le rayon moyen à la base et la hauteur moyenne des bosses sont respectivement de 251 nm et 22 nm. Cependant, la dispersion des hauteurs des bosses est beaucoup plus importante (Figure III-12 b) puisqu'il existe plusieurs tailles de petites bosses ayant une hauteur de l'ordre de 0,01 nm. En conclusion, nous pouvons confirmer que le traitement plasma pulsé permet de créer une rugosité plus prononcée et plus importante que le traitement plasma continu. Ceci explique alors le faible hystérésis et angle de glissement obtenu à l'aide de ce traitement.





**Figure III-12 : Images AFM d'un wafer de silicium traité par plasma : a) continu; b) pulsé. c) et d) représentent respectivement une coupe transversale de la rugosité mise en place par le plasma continu et pulsé.**

Ainsi, grâce aux résultats de l'AFM et l'ellipsométrie, les observations de l'XPS deviennent plus claires. En effet, le plasma pulsé permet de greffer plus de Fluor que le traitement plasma continu mais qui se répartit sur une couche de faible épaisseur avec une rugosité très développée alors que le traitement plasma continu, quant à lui, permet d'avoir une couche d'une épaisseur plus importante et une faible rugosité. Ceci explique le faible hystérésis et angle de glissement pour le floqué traité par plasma pulsé ; et éventuellement le léger avantage du plasma continu concernant l'angle de contact. Ainsi, il est probable qu'une couche de faible épaisseur ne permet pas de rendre la surface totalement super hydrophobe. D'après toutes ces observations, nous pouvons supposer qu'une optimisation du procédé de traitement plasma pourrait donner des performances identiques à celles du traitement par foulardage.

### III.2 Floqués II

Ce groupe de tissus floqués est composé de 4 échantillons traités par foulardage. La Figure III-13 illustre les mesures de l'angle de contact statique  $\theta^*$  des Floqués II avant et après traitement hydrophobe. L'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_C$  des Floqués II après

foulardage seulement sont représentés dans la Figure III-14. Ces deux derniers paramètres n'ont pas pu être déterminés pour les Floqués II avant foulardage et pour le *Floqué D13L150* puisque la goutte ne se décroche pas même avec une inclinaison à 90°.

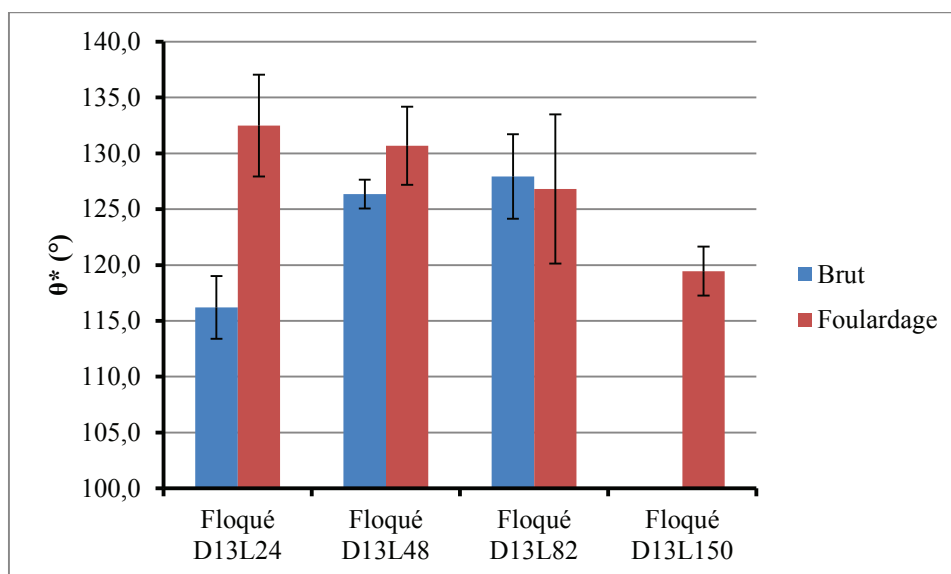


Figure III-13 : Mesure de l'angle de contact statique des Floqués II avant et après traitement hydrophobe

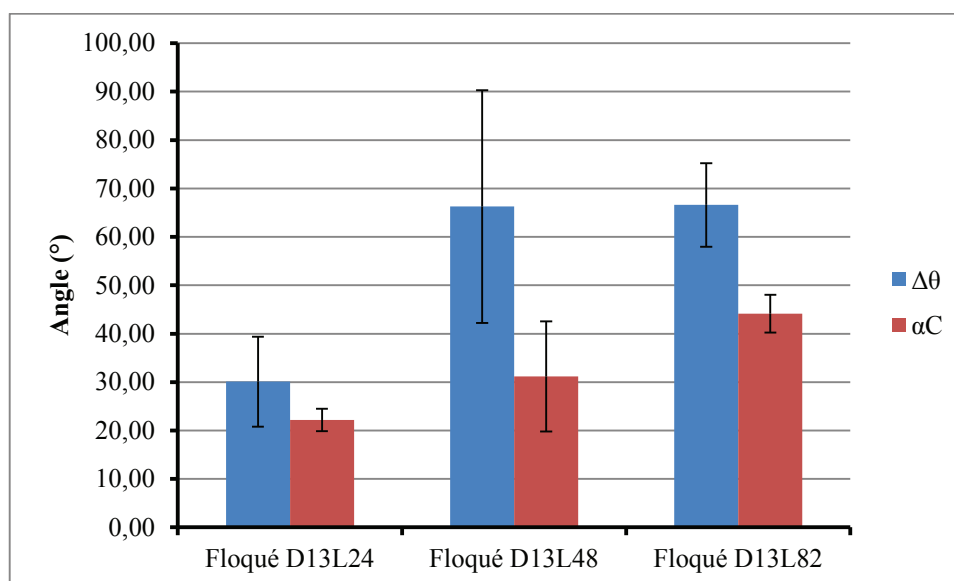


Figure III-14 : Mesure d'hystérésis et de l'angle de glissement des Floqués II après foulardage

D'après la Figure III-13, la variation de la longueur des poils fait varier l'angle de contact. Cependant cette variation a une très légère décroissance pour les échantillons traités par foulardage alors qu'elle est croissante pour les échantillons à l'état brut. Nous allons, par la suite, essayer d'expliquer ceci.

D'après la Figure II-6, les poils du *Floqué D13L150* sont plutôt couchés alors que les trois autres ont une inclinaison de 65° par rapport à l'horizontale. Ceci engendre une topographie

de surface totalement différente pour le *Floqué D13L150* et ainsi un comportement de mouillage distinct. Dans le cas de l'échantillon brut, une goutte déposée sur cet échantillon est totalement absorbée. Ceci indique que le tissu sur lequel les poils sont collés par flocage est de nature hydrophile. Dans le cas de l'échantillon traité par foulardage, une goutte déposée sur cette surface, pourrait toucher facilement le tissu puisque la hauteur des poils est quasi inexistante. Ainsi, la goutte serait à l'état Wenzel ce qui expliquerait l'angle de contact plus faible par rapport aux autres échantillons et l'angle de glissement qui est supérieur à  $90^\circ$ . Pour la suite des interprétations, le *Floqué D13L150* sera exclu.

Rappelons, que ces échantillons ont une densité de poils similaire. Du point de vue théorique, l'augmentation de la longueur des poils n'a aucun impact sur l'angle de contact si la goutte est à l'état Cassie-Baxter. Toutefois, si la goutte est à l'état Wenzel, cette augmentation provoque une augmentation de l'angle de contact. Nous nous intéressons, maintenant, au cas des échantillons traités par foulardage. Nous avons observé une légère diminution de l'angle de contact quand la longueur des poils augmente. Une étude statistique (Test Student 2 à 2) a montré que cette baisse n'est pas significative et que l'angle de contact peut être considéré identique quel que soit l'échantillon. Ce résultat prévoit que la goutte se met en configuration Cassie-Baxter. Cependant, l'hystérésis importante suggère que la goutte est à l'état Wenzel. Tout cela indique que la goutte se met dans une configuration intermédiaire avec une pénétration partielle de l'interface liquide air qui ne touche pas le tissu. L'augmentation de l'hystérésis et de l'angle de glissement en fonction de l'augmentation de la longueur des poils suggère que la profondeur de la pénétration de l'interface liquide-air dépend de la longueur des poils et n'est pas fixe comme ce serait le cas sur une surface indéformable (par exemple surface agrémentée de plots rigides). Nous pouvons aussi conclure que l'augmentation de la longueur des poils ne permet pas, pour nos échantillons, de passer d'un état intermédiaire à l'état de Cassie-Baxter et que cette augmentation n'affecte pas autant l'angle de contact comme c'est le cas pour le diamètre des poils.

Passons maintenant au cas des échantillons bruts. L'augmentation de l'angle de contact avec l'augmentation de la longueur des poils et l'ancrage important de la goutte (goutte accrochée sur un échantillon à la verticale) indiquent que la goutte est à l'état Wenzel. Nous observons aussi que l'augmentation de l'angle de contact se stabilise même si les poils continuent à avoir une longueur plus importante. En effet, l'angle de contact entre le *Floqué D13L48* et le *Floqué D13L82* est identique. Néanmoins, ces deux échantillons n'ont pas un diamètre

similaire. Par conséquent, cette observation ne peut pas être interprétée correctement puisqu'il existe une variation de la longueur et du diamètre des poils en même temps.

Le traitement par foulardage a permis de faire transiter une goutte de l'état Wenzel à seulement un état intermédiaire et non pas à un état Cassie-Baxter comme c'était le cas avec les Floqués I. Afin de comprendre la ou les raisons, nous allons comparer le *Floqué D13L48* avec le *Floqué D13L42* du premier groupe de floqué. Ces deux échantillons ont été traités par foulardage et ils ont des poils de diamètre similaire. Toutefois, nous constatons une différence énorme de comportement entre eux. En effet, le *Floqué D13L48* possède un angle de contact inférieur à  $140^\circ$  et une hystérésis de  $65^\circ$  en moyenne alors que le *Floqué D13L42* a un angle de contact statique qui tend vers  $150^\circ$  et une très faible hystérésis de l'ordre de  $5^\circ$ . En observant leurs photos MEB respectives (Figure II-6 b et Figure II-5 d), nous constatons que les deux échantillons n'ont pas la même densité de poils : elle est beaucoup plus importante pour le *Floqué D13L42*. Ceci confirme que la densité des poils joue aussi un rôle important dans la configuration de la goutte déposée sur une surface d'un tissu floqué.

### **III.3 Conclusion**

L'étude de la mouillabilité spontanée des tissus floqués a montré que la densité des poils ainsi que leurs diamètres sont les paramètres principaux qui affectent directement l'angle de contact. Cependant, la longueur des poils s'avère sans effet sur l'angle de contact et ne joue pas un rôle primordial à la réalisation des surfaces super hydrophobes. Pour une surface de nature hydrophobe, une densité de poils importante permet d'avoir une configuration de Cassie-Baxter sinon nous obtenons au mieux une configuration intermédiaire. Si la goutte est à l'état de Cassie-Baxter, la diminution du diamètre des poils engendre une amélioration de la super hydrophobicité. Afin d'avoir une surface super hydrophobe, il ne suffit pas de coller les poils par flocage, mais ils devront composer une couche ayant une certaine hauteur et ainsi la goutte reste à une certaine distance du tissu.

L'étude de la mouillabilité spontanée a permis aussi de montrer que le traitement par foulardage est plus efficace que les deux types de traitement par plasma pour réaliser des surfaces super hydrophobes. Le plasma continu a permis de déposer une couche plus épaisse que le plasma pulsé qui lui réalise une rugosité nanométrique plus prononcée et intéressante. Ainsi, le traitement du plasma pulsé permet d'améliorer l'hystérésis qui tend plutôt vers zéro alors que le plasma continu est plus avantageux pour avoir un angle de contact plus important.

#### IV. Tricots velours

Nous possédons quatre échantillons de tricots velours qui ont été traité par foulardage. L'angle de contact statique  $\theta^*$  a été mesuré, pour ces tricots velours, à partir d'une goutte d'eau de 40  $\mu\text{l}$ . Les résultats sont illustrés dans la Figure III-15. Concernant l'hystérésis  $\Delta\theta$  et l'angle de glissement  $\alpha_c$ , les résultats sont donnés respectivement par la Figure III-16 et la Figure III-17.

Ces échantillons possèdent la même densité des poils. Cependant, d'après le Tableau II-10, la variation simultanée du diamètre et de la longueur des poils rend l'interprétation des résultats entre les échantillons, indépendamment du sens d'observation, très délicate. Seuls les échantillons *Velours D27L110* et *Velours D32L112*, qui possèdent une longueur de poils identique, peuvent être comparés. Les poils des tricots velours ont une certaine inclinaison par rapport à l'horizontale estimée à  $65^\circ$ . Ainsi, nous avons décidé d'étudier la mouillabilité spontanée selon trois sens : sens poils, sens contre poils et sens perpendiculaire aux poils. Ceci permet de déterminer si l'orientation des poils pourrait affecter le comportement de mouillage statique et dynamique.

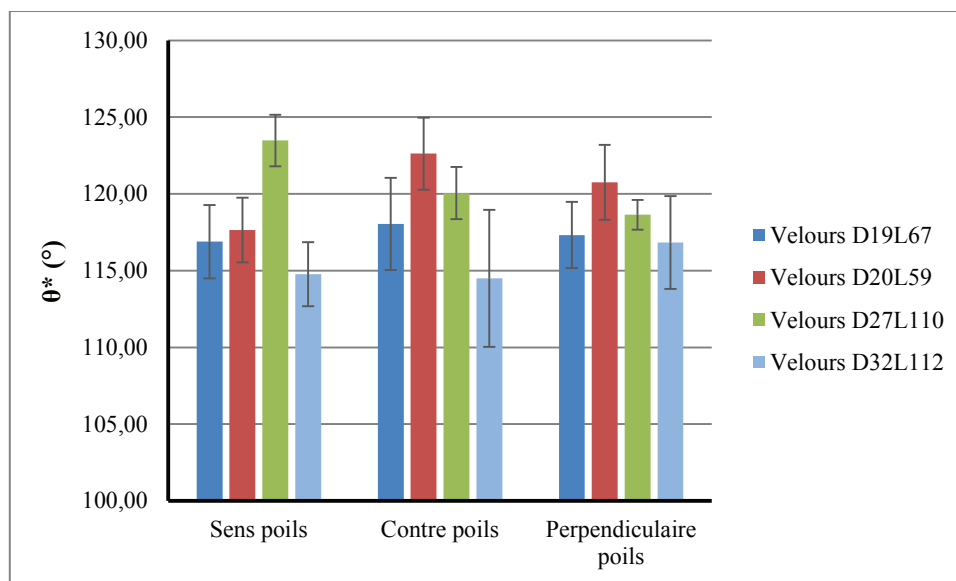


Figure III-15 : Mesure de l'angle de contact statique pour les tricots velours selon sens des poils

D'après la Figure III-15, l'angle de contact de chacun de ces différents tricots velours est compris entre  $115^\circ$  et  $125^\circ$  quel que soit le sens d'observation. Les observations faites dans le sens poils et celles dans le sens contre poils reviennent à observer la goutte une fois de face et l'autre fois de derrière ; d'où la ressemblance des valeurs observées. Nous observons aussi que la dispersion de la moyenne de l'angle de contact entre les différents échantillons est

plutôt réduite dans le sens perpendiculaire que les deux autres sens. Comme dans le cas des Floqués I, nous observons une diminution de l'angle de contact  $\theta^*$  (entre *Velours D27L110* et *Velours D32L112*) lors de l'augmentation du diamètre des poils. Néanmoins, cette baisse, observée dans le sens poils et le sens contre poils, est quasiment absente dans le sens perpendiculaire. Ainsi, nous pensons que la goutte, déposée sur un tricot velours, prend un état intermédiaire entre l'état de Cassie-Baxter et l'état de Wenzel. Ces observations suggèrent aussi que l'orientation des poils aurait, peut-être, un impact modéré sur l'angle de contact statique  $\theta^*$ .

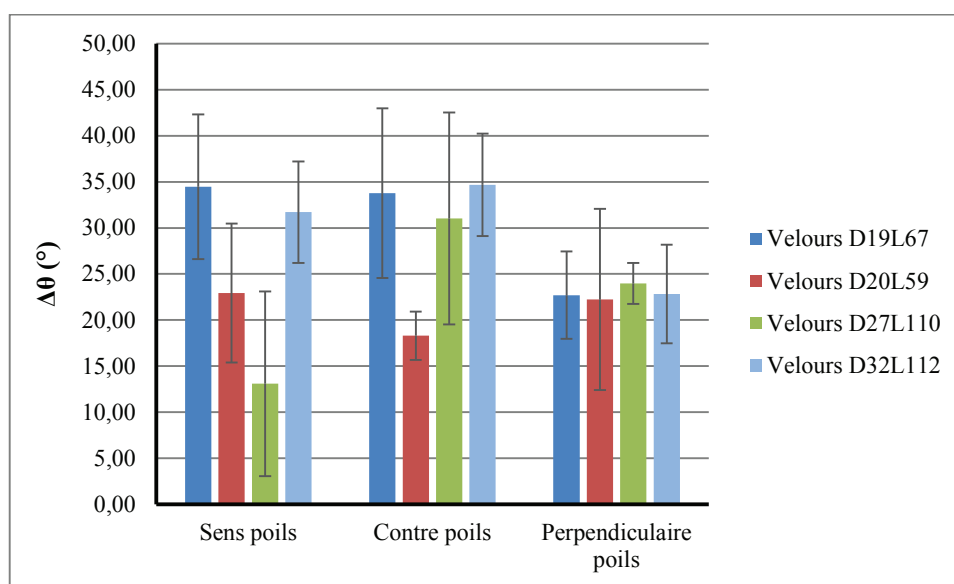


Figure III-16 : Mesure de l'hystérésis des tricots velours selon le sens des poils

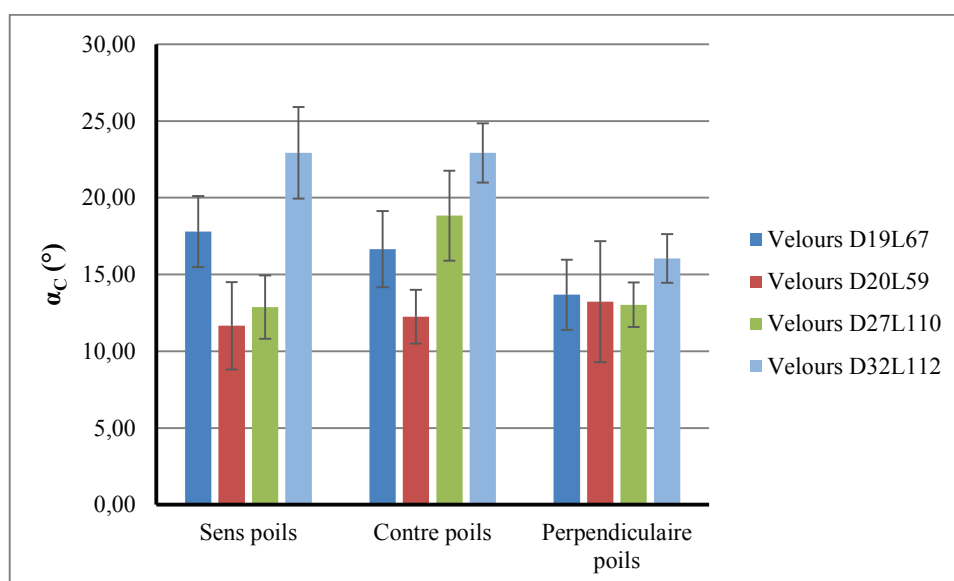


Figure III-17 : Mesure de l'angle de glissement des tricots velours selon sens des poils

L'impact de l'orientation des poils a aussi été étudié lors de la mesure de l'hystérésis et de l'angle de glissement. Nous constatons sur la Figure III-16 et la Figure III-17 que l'hystérésis et l'angle de glissement dans le sens perpendiculaire aux poils sont identiques pour tous les échantillons tandis que des variations plus ou moins importantes entre les différents échantillons apparaissent dans le sens poils ou le sens contre poils. L'orientation des poils a donc un impact modéré sur la mouillabilité dynamique de la surface textile et il semble préférable de prendre la mesure perpendiculairement au sens poil, pour une meilleure reproductibilité. L'hystérésis des différents échantillons, indépendamment du sens des poils, est de l'ordre de  $25^\circ$ . Cette valeur importante (et la dépendance de l'hystérésis à l'orientation) suggère que la goutte se met dans une configuration intermédiaire entre l'état Cassie-Baxter et l'état Wenzel. La différence de l'hystérésis, pour le *Velours D20L59* et le *Velours D27L110*, entre les différents sens d'observations laisse à penser que la pénétration de l'interface liquide-air n'est pas homogène au sein du même échantillon. Ceci peut aussi être constaté pour le *Velours D19L67* et le *Velours D32L112* en comparant le sens poils ou le sens contre poils avec le sens perpendiculaire.

## V. Non-tissés

L'étude d'un non tissés avant et après calandrage va nous permettre d'étudier l'influence sur la mouillabilité spontanée d'une autre modification de l'état géométrique de surface. Les mesures des différents paramètres (angle de contact statique  $\theta^*$ , hystérésis  $\Delta\theta$  et  $\alpha_C$ ) sont reportées dans la Figure III-18.

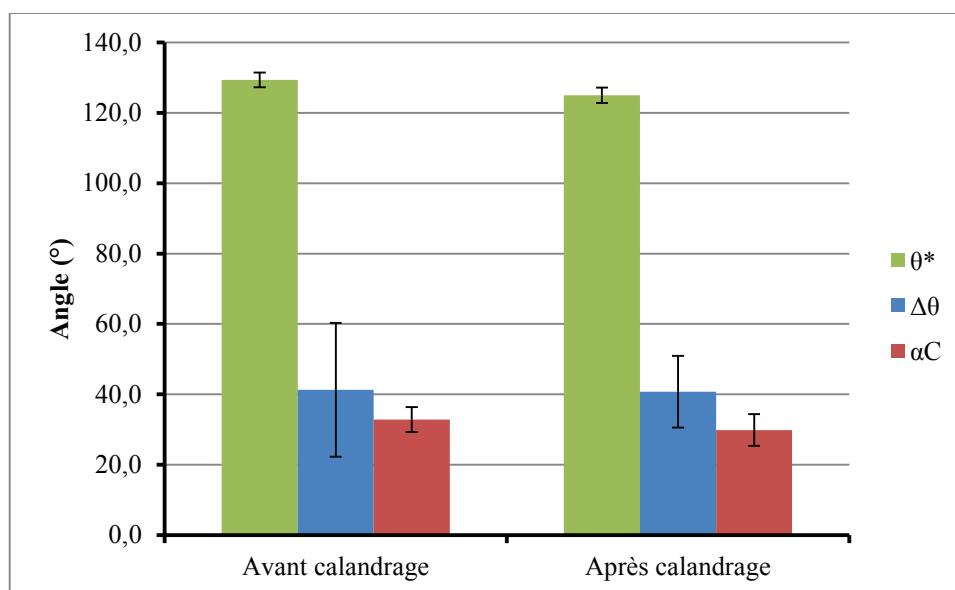


Figure III-18 : Mesure de l'angle de contact statique, l'hystérésis et l'angle de glissement des non-tissés



D'après la Figure II-8, nous avons pu observer que le non-tissé après calandrage a légèrement moins de rugosité que le non tissé avant calandrage. Nous constatons, d'après la Figure III-18, que l'hystérésis ainsi que l'angle de glissement sont identiques pour les deux échantillons. L'hystérésis importante confirme que la goutte est à l'état Wenzel. Concernant l'angle de contact statique  $\theta^*$ , nous observons une diminution minime de quelques degrés pour le non tissé après calandrage ce qui est dû à la diminution de rugosité. L'opération de calandrage modifie donc peu les propriétés de mouillabilité spontanée de ce non tissé.

## VI. Conclusions concernant la mouillabilité spontanée

Pour caractériser la mouillabilité spontanée de différents types d'échantillon textile, nous avons choisi de mesurer trois paramètres : l'angle de contact statique, l'hystérésis et l'angle de glissement critique. Nous avons étudié la dépendance de ces paramètres vis-à-vis d'un certain nombre de paramètres textiles comme l'armure, le titre des fils... Nous avons également étudié l'influence du traitement chimique choisi.

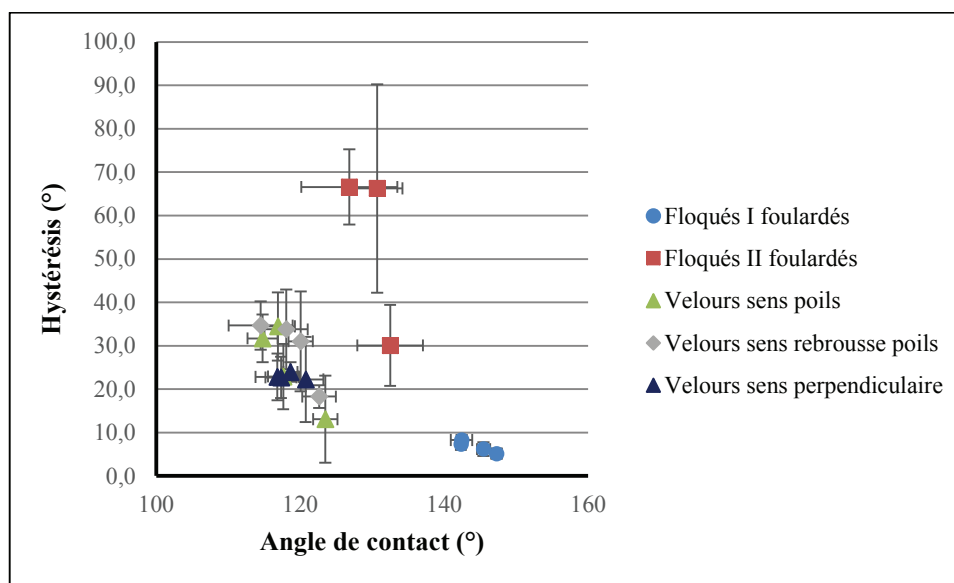
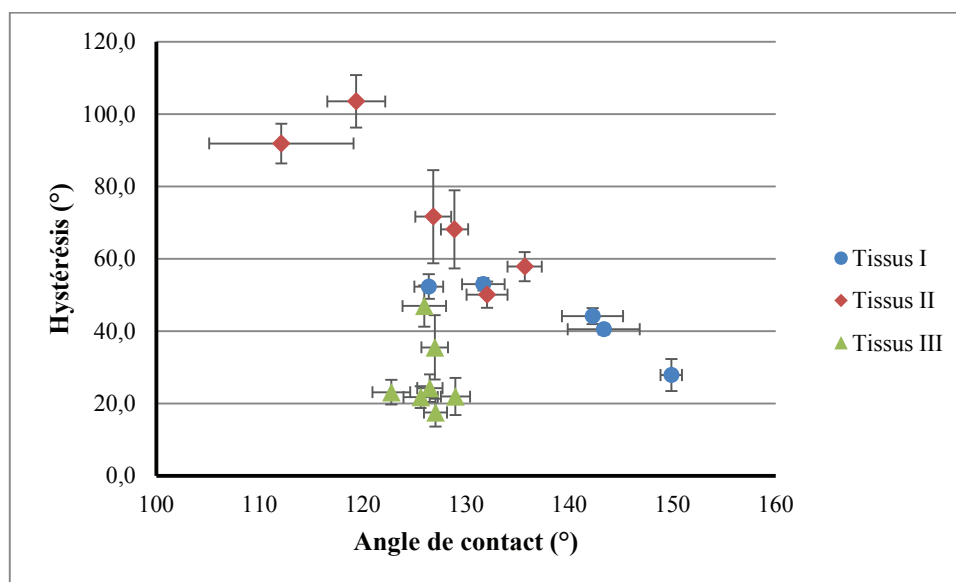


Figure III-19 : Mouillabilité spontanée des différents tissus floqués foulardés ainsi que les velours

La Figure III-19 représente l'hystérésis en fonction de l'angle de contact pour les différents matériaux « pileux » étudiés : floqués et velours. Seuls les floqués I associent un angle de contact élevé ( $>140^\circ$ ) et une hystérésis faible ( $<10^\circ$ ). La goutte de liquide se trouve alors très probablement dans une configuration de type C-B. Pour les floqués II, l'angle de contact est de l'ordre de  $130^\circ$  avec une hystérésis importante ( $>30^\circ$  voire  $50^\circ$ ). Quant aux velours, ils se regroupent dans une zone correspondant à un angle de contact de l'ordre de  $120^\circ$  avec une hystérésis comprise entre  $10^\circ$  et  $40^\circ$ . Dans ces différents cas, la goutte se trouve probablement



dans une configuration intermédiaire entre l'état W et l'état CB. De plus, on note une tendance générale à la décroissance de l'hystérésis lorsque l'angle de contact augmente, ce qui semble relativement logique. La Figure III-20 propose, pour les tissus, le même type de représentation.



*Figure III-20 : Mouillabilité spontanée des différents groupes de tissus*

Pour des échantillons traités de manière identique, nous avons observé que seuls les tissus floqués permettent une configuration de Cassie-Baxter. Ses différents paramètres semblent agir, à des degrés différents, sur la mouillabilité spontanée. En effet, il apparaît que la densité des poils et leurs diamètres sont des paramètres majeurs alors que l'impact de la longueur des poils et leur inclinaison semblent être modéré. La densité des poils peut être vue comme le paramètre majeur puisque nous avons constaté que, pour un diamètre et une inclinaison identique, la baisse de la densité fait transiter une goutte de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel et au mieux à un stade intermédiaire. Si la goutte est dans une configuration de Cassie-Baxter, la diminution du diamètre des poils engendre une amélioration de l'hydrophobicité spontanée.

Dans le cas des tissus, nous avons constaté que la goutte déposée sur un tissu est souvent en configuration Wenzel ou au mieux à un stade intermédiaire. La faible texturation des tissus ne permet pas à la goutte d'être en configuration Cassie-Baxter. Nous avons mis en évidence la ressemblance du comportement, dans le même tissu, entre le sens chaîne et le sens trame. Il s'avère que la rugosité d'un tissu est une fonction complexe qui contient quasiment tous les paramètres technique d'un tissu (compte chaîne, duitage, titre fils, armure...) et que la

variation d'un seul paramètre n'influe pas énormément sur le comportement de la goutte. En plus de la rugosité, la pilosité a un impact important surtout sur le mouillage dynamique de la surface textile.

Notre étude a aussi mis en évidence l'efficacité plus importante du traitement par foulardage par rapport au deux types de traitement par plasma pour la réalisation des surfaces super hydrophobes. Le traitement par plasma continu a permis d'avoir un angle de contact statique  $\theta^*$  supérieur à celui obtenu par plasma pulsé ; qui lui, assure une très faible hystérésis grâce à la rugosité nanométrique plus prononcée. Ceci laisse à penser que le traitement du foulardage assure un dépôt d'une couche épaisse et une rugosité nanométrique importante.

## **VII. Mouillage sous contrainte d'une surface textile**

Dans cette partie, nous étudions le comportement d'une goutte de liquide lorsqu'elle est écrasée sur la surface solide. Il s'agit donc de mouillage sous contrainte par opposition au mouillage spontané étudié précédemment. Le mouillage spontané permet de caractériser la propriété plus ou moins hydrophobe de la surface, c'est-à-dire plus ou moins mouillante. Le mouillage sous contrainte va lui nous permettre d'étudier si la propriété d'hydrophobicité perdure sous contrainte. Pour caractériser cette résistance de l'hydrophobicité, on définit la « résistance au mouillage » comme étant la pression nécessaire pour que l'angle de contact après compression devienne inférieur à  $90^\circ$ .

Lors des expérimentations, deux pressions maximales ont été appliquées, 1kPa et 10kPa. Quelques mesures ont été faites avec des valeurs intermédiaires. Le volume de la goutte est de  $5\mu\text{L}$ . Toutes les barres d'erreurs représentent les intervalles de confiance à 95%. Nous commençons cette étude avec les différents tissus, ensuite les tissus floqués et nous terminons avec les non tissés.

### **VII.1 Cas des tissus**

Les résultats présentés sont la moyenne des angles de contact mesurés pour une observation faite dans le sens chaîne et dans le sens trame respectivement. Les cas où une différence significative a été observée entre ces deux sens seront discutés de manière spécifique. De manière générale, les observations lors des manipulations permettent de décrire le mécanisme de mouillage d'une goutte sous l'effet d'une pression. Dans un premier temps, la goutte s'écrase et s'étale sur la surface sous l'effet de la pression. Ensuite, nous constatons un ancrage de la ligne triple et cet étalement s'arrête. Ainsi, la goutte va essayer de pénétrer la

surface textile en chassant l'air qu'elle contient. Si la surface textile est très imperméable, la pénétration du liquide demeure trop difficile, le liquide ne peut alors que s'étaler d'avantage jusqu'à s'échapper parfois de la zone de contrainte et ainsi la goutte se divise.

### VII.1.1 Tissus du groupe I (type tissu de chemise)

Nous constatons, d'après la Figure III-21, que sous l'effet de la pression exercée, l'angle de contact diminue considérablement dès la plus faible compression pour être généralement inférieur à  $90^\circ$ . On remarque également le comportement particulier du *Shirt Sg144* qui est moins affecté par la compression que les autres tissus.

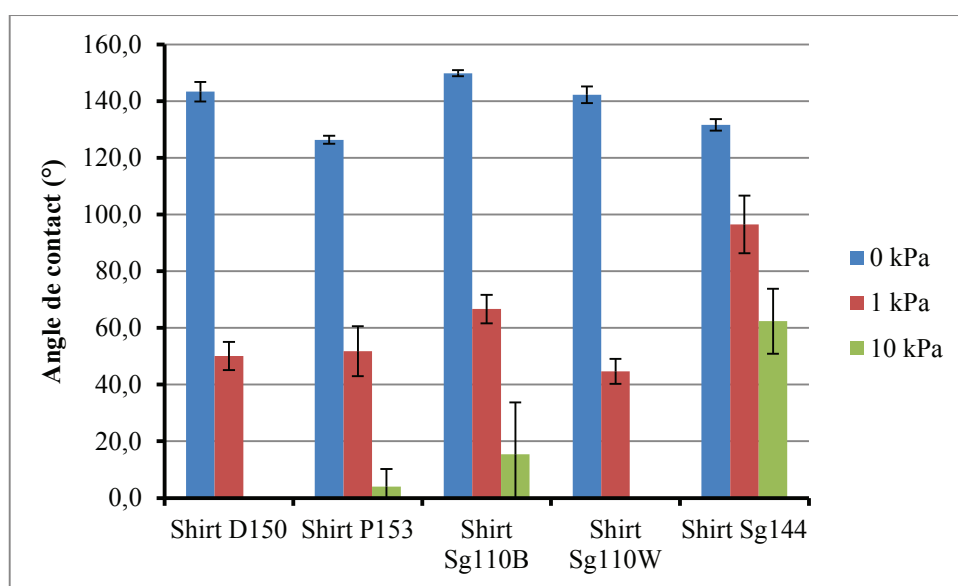


Figure III-21 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe I en fonction de la pression exercée

Pour une pression de 1 kPa, seul le *Shirt Sg144* reste hydrophobe ( $\theta^* \geq 90^\circ$ ), les autres échantillons deviennent hydrophiles. Ceci indique que la résistance au mouillage de ces échantillons est plus faible que 1 kPa. Lors des essais, nous avons observé que la goutte, sous l'effet de la pression traverse ces tissus, sauf pour le *Shirt Sg144*, et forme sur la face envers une tache de forme rectangulaire, allongée dans le sens trame. La largeur de cette bande varie, pour chaque tissu, de 3 à 7 fils de trame. Rappelons que pour tous les tissus du groupe I, nous avons déterminé que la goutte est souvent à l'état Wenzel ou au mieux dans un état intermédiaire, c'est-à-dire qu'un peu d'air peut être piégé entre la goutte et la surface textile. La migration d'une partie de la goutte vers l'envers du tissu après compression indique que la goutte a pénétré la structure du tissu. L'air piégé dans la structure fibreuse poreuse est évacué et remplacé par le liquide. La contrainte appliquée a donc fait changer d'état la goutte. Celle-ci repose alors sur une surface composée du textile et du liquide, elle se retrouve donc dans un état « Cassie imprégné » (Figure I-14) associé à un angle de contact plus faible. Nous avons

tenté de déterminer le volume de liquide restant sur le tissu sous forme de goutte après compression en supposant une forme de calotte sphérique. Ces mesures indiquent que quasiment la moitié de la goutte a pu pénétrer le tissu et le traverser suite à la compression. Pour le *Shirt Sg144*, moins de 10% du volume de la goutte a pénétré la surface. La robustesse de son hydrophobicité semble liée à une structure plus compacte, l'air éventuellement piégé est beaucoup plus difficile à évacuer.

En augmentant la contrainte de pression à 10 kPa, l'angle de contact diminue d'avantage pour avoisiner un angle de contact quasiment nul. Pour tous les échantillons, mis à part le *Shirt Sg144*, la goutte a quasiment traversé la surface textile pour former une bande rectangulaire sur la face envers dans le sens trame avec une largeur équivalente à 8 à 11 fils de trame. Toujours en supposant que la forme de la goutte restant sur le textile est une calotte sphérique, nous avons déterminé qu'au mieux seulement 1/10 du volume de la goutte reste sur la surface du textile. Ces résultats confirment la faible résistance à la pénétration de ces tissus. Pour le *Shirt Sg144*, la pression de 10 kPa engendre un angle de contact de 60°. Il perd son caractère hydrophobe, le liquide pénètre alors la structure et seulement 1/5 du volume initial de la goutte reste sur la surface. Sur la face envers, nous avons observé une bande rectangulaire dans le sens trame comme pour les autres échantillons mais de largeur équivalente à 2 à 6 fils de trame seulement. Nous avons aussi observé qu'une petite partie de la goutte se détache et s'échappe de la zone de contrainte. Il semblerait que lors de la compression de la goutte, cette dernière ne réussisse à pénétrer que très partiellement la structure fibreuse. Une partie importante de la goutte s'étale alors en une large couche de fluide sous le piston de compression et peut réussir à atteindre les bords du piston et à s'échapper. Ces résultats confirment que le *Shirt Sg144* résiste mieux au mouillage forcé mais finit par perdre son « imperméabilité » sous de fortes pressions.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'évolution de l'angle de contact en fonction de la pression exercée. La Figure III-22 illustre l'angle de contact pour le *Shirt Sg110B* après une pression de 0, 1, 2, 5 et 10 kPa. Comme nous pouvons l'observer, la résistance au mouillage du *Shirt Sg110B* est inférieure à 1 kPa. Nous constatons aussi une stabilité de l'angle de contact pour des pressions de 1, 2 ou 5 kPa et une décroissance importante à une pression de 10 kPa. Concernant le volume de la goutte restant sur la surface textile, le calcul a montré que le volume restant diminue proportionnellement à la pression exercée (Figure III-23).

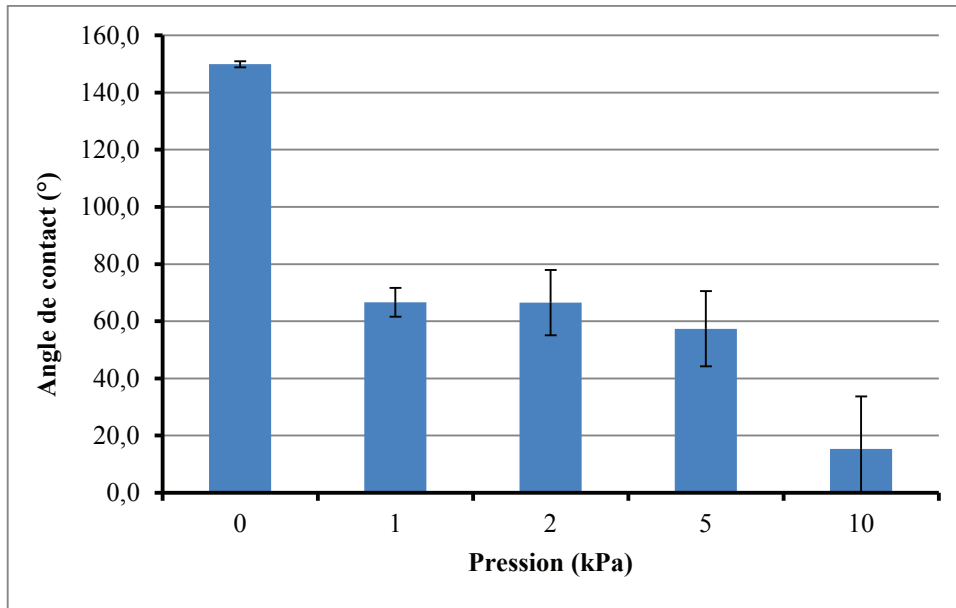


Figure III-22 : Évolution de l'angle de contact pour l'échantillon Shirt Sg110B en fonction de la pression

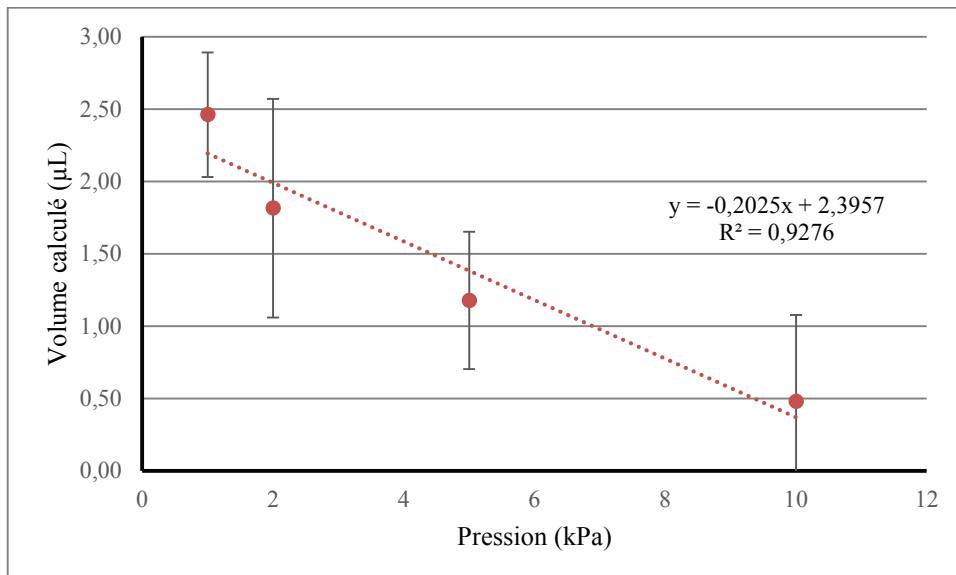


Figure III-23 : Évolution de volume de la goutte restant sur le Shirt Sg110B en fonction de la pression exercée

Il semblerait donc que la goutte change une première fois d'état entre 0 et 1 kPa, puis reste dans le même état jusqu'à une deuxième transition à une pression comprise entre 5 et 10 kPa. De tous les états de mouillages rappelés dans le 1<sup>er</sup> chapitre (Figure I-14), seule la configuration « imprégnée » conduit à un angle de contact inférieur à l'angle de Young. On peut suggérer que la structure, après la 1<sup>ère</sup> transition, devienne partiellement imprégnée. Au fur et à mesure que la pression augmente, les capillaires imprégnés contiennent plus de liquide mais le nombre de capillaires imprégnés restent inchangés. A la seconde transition, d'autres capillaires s'imprègnent conduisant à un angle de contact encore plus faible. Ces deux

pressions de transitions pourraient correspondre à deux dimensions caractéristiques de pore de la structure.

Ainsi, la structure de la majorité de nos tissus ne permet pas d'avoir une résistance au mouillage importante. Afin d'améliorer cette résistance, l'une des pistes à explorer est de réaliser des tissus compacts afin de rendre l'évacuation de l'air piégé et son remplacement par le liquide dans la structure fibreuse plus difficile.

### VII.1.2 Tissus du groupe II (type Jean)

Rappelons que ces échantillons correspondent à un même tissu de Jean (Sg), teinté en beige (B) ou en noir (N) et soumis à 0, 10 ou 20 lavages. Comme pour les tissus du groupe I, nous constatons que suite à la contrainte de compression exercée sur la goutte (1 ou 10 kPa), ces tissus perdent leur caractère hydrophobe et la goutte se met à un état « Cassie imprégnation ». L'angle de contact de ce dernier chute considérablement à une valeur au mieux de 40°. Ceci confirme que la structure du tissu a une faible résistance au mouillage forcé et que son caractère hydrophobe est métastable vis-à-vis des contraintes extérieures. Pour les échantillons après 20 lavages (*SgB20*, *SgN20*), la contrainte de pression de 10 kPa n'a pas été appliquée puisque la goutte a totalement pénétré le tissu dès la contrainte de 1 kPa, donnant un angle de contact nul (Figure III-24).

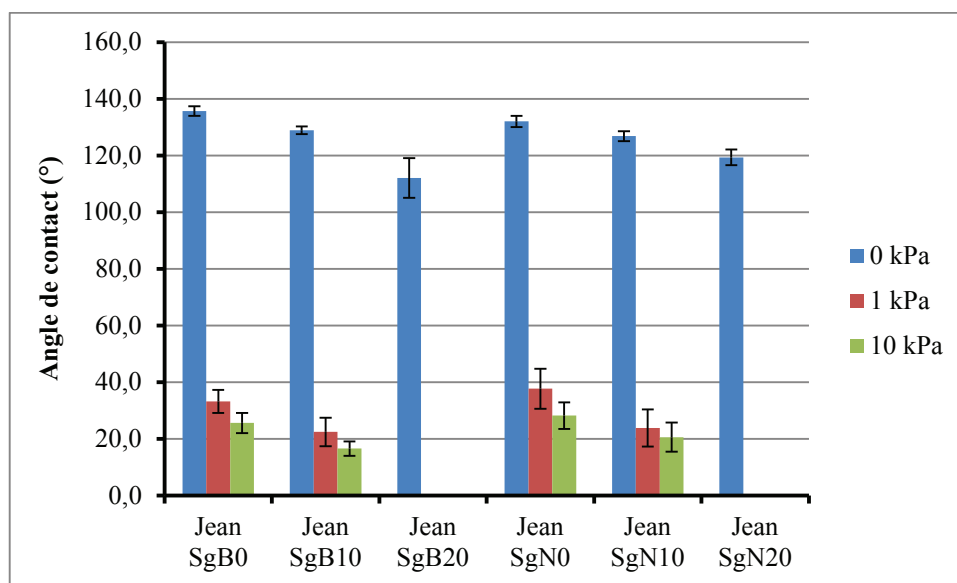


Figure III-24 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe II en fonction de la pression exercée

Lors de ces essais de compression, nous avons observé que la goutte pénètre le tissu et que l'étalement de la goutte est légèrement plus important dans le sens trame. Cet étalement est également légèrement plus important pour une pression de 10 kPa que pour une pression de 1

kPa. Cependant, aucune de ces deux contraintes appliquées n'a permis le transport du liquide jusqu'à la face envers du tissu. Celle-ci reste sèche quel que soit l'échantillon ; ce qui prouve que la pénétration est seulement partielle. Ceci est probablement dû à l'épaisseur des tissus du groupe II qui est plus importante que celle du groupe I. Sous l'effet de la pression de 10 kPa, nous avons observé pour les échantillons lavés 0 et 10 fois, qu'une partie de la goutte s'échappe de la zone de contrainte. Néanmoins, cette partie n'arrive pas toujours à se détacher complètement et ainsi revient à sa position initiale après l'annulation de la contrainte. Ceci confirme que le liquide, pour ce groupe d'échantillon, préfère s'étaler sur la surface que de traverser toute l'épaisseur de la structure fibreuse. Ce comportement, différent des tissus du groupe I, peut-être dû à la facilité du mouvement de la ligne de contact sur la surface. Un test de Student nous conduit à ne pas rejeter l'hypothèse de non influence de la teinture. La suite du paragraphe portera donc uniquement sur les valeurs correspondant au jean beige.

Nous constatons que pour une contrainte donnée, l'angle de contact après compression diminue en fonction du nombre de lavage que le tissu a subi. Par exemple, pour une contrainte de 1 kPa, nous observons que l'angle de contact chute de 33° à 22° après les 10 premiers lavages, puis devient nul après 10 lavages supplémentaires. Ce résultat peut être dû à une présence résiduelle dans le textile de mouillant de la lessive qui augmente avec le nombre de lavage, malgré un rinçage important des échantillons après chaque lavage. Une autre possibilité est l'effet de la compacité du tissu déjà évoquée précédemment. En effet, nous avons observé un relâchement de la structure suite aux nombreux lavages.

La contrainte de 10 kPa engendre un angle de contact légèrement plus petit que celui obtenu après une contrainte de 1 kPa. Le test de Student a montré que pour un échantillon donné, il existe une différence significative entre les deux angles après 1 kPa et 10 kPa (sauf dans le cas du SgN10). Cette légère baisse associée à un étalement légèrement plus important à 10 kPa peut également être la conséquence d'une augmentation du nombre de pores imprégnés ou à une légère modification de la structure textile due à la compression.

### VII.1.3 Tissus du groupes III

D'après la Figure III-25, les tissus du groupe III sont plus résistants au mouillage forcé que ceux des deux autres groupes alors que leur hydrophobicité spontanée (statique) est plutôt moins bonne. Pour une contrainte de pression de 1 kPa, seuls 2 échantillons (tissu *St300Cot* et *St210MeI*) possèdent un angle de contact statique inférieur à 90°. Pour les autres échantillons la diminution de l'angle de contact après une contrainte de 1 kPa reste limitée comme dans le

cas du tissu *St235PET* ou le *Tl200PET* dont l'angle de contact baisse d'environ 1/6. Quand la contrainte augmente à 10 kPa, seul l'échantillon *Tl200PET* reste hydrophobe avec un angle de contact légèrement supérieur à 90°.

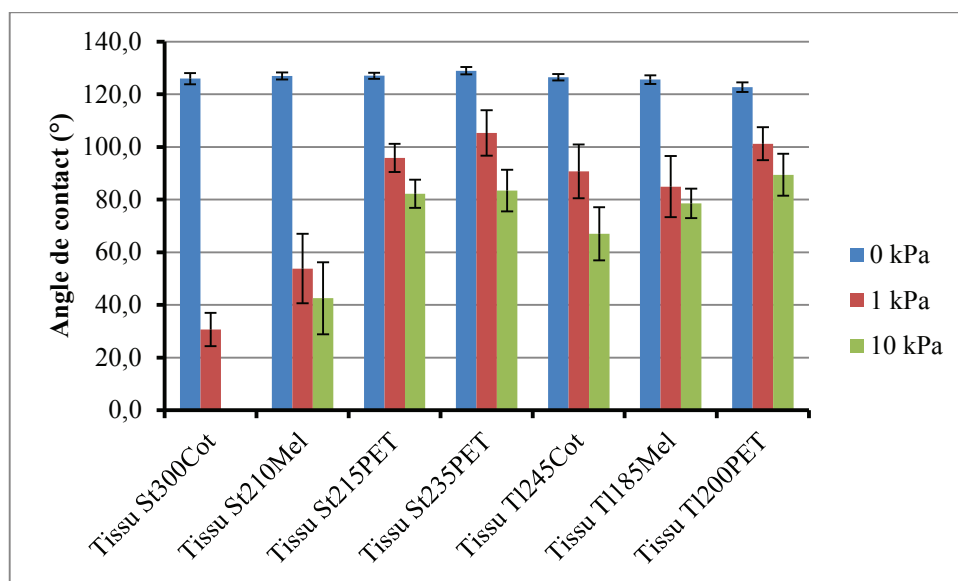


Figure III-25 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus du groupe III en fonction de la pression exercée

Lors des essais de compression, nous avons constaté que la goutte pénètre le tissu sans pour autant le traverser complètement puisque la face envers est sèche et ceci quelle que soit la contrainte imposée. Ainsi, nous pouvons dire que cette pénétration est partielle et que ceci est aussi dû à l'épaisseur des tissus équivalente à celle du groupe II. De plus, nous avons observé que l'étalement du liquide est influencé par l'armure. En effet, dans le cas de l'armure toile, nous avons observé un étalement quasi identique en sens chaîne et en sens trame alors que pour l'armure satin l'étalement est légèrement plus important dans le sens chaîne. Par conséquent, une dissymétrie de l'armure entraîne une dissymétrie de l'étalement. Pour ce groupe de tissus, nous avons constaté que l'augmentation de la contrainte engendre un étalement plus important mais pas une pénétration totale du liquide dans la structure fibreuse.

Les résultats montrent un effet important de l'armure (rugosité à l'échelle mésoscopique) sur la robustesse de l'hydrophobicité. Quelle que soit la pression exercée, nous constatons que l'armure toile permet d'avoir une résistance au mouillage forcé plus importante que l'armure satin, cette différence décroît avec la quantité de PET dans le fil de trame. Pour l'armure toile, la présence ou non de fibres pileuses (fibres de coton) semble avoir un effet moindre sur la résistance au mouillage que pour l'armure satin. Ces textiles ont des propriétés hydrophobes assez robustes. Au contraire, pour les textiles en satin, le comportement à la compression dépend beaucoup de la rugosité microscopique. En effet, l'angle de contact décroît fortement



lors de la compression, particulièrement lorsque le textile contient beaucoup de coton. L'armure satin s'avère être une structure plus flexible (armure plus grande, flottés plus nombreux) que l'armure toile. Cette flexibilité permet peut-être au liquide sous pression d'atteindre des zones non-traitées situées en profondeur dans la structure et en particulier d'atteindre des zones hydrophiles dès lors que l'on est en présence de coton.

Concernant l'état de la goutte après contrainte, les résultats obtenus laissent à penser que la pénétration du liquide ne se fait pas de façon homogène c'est-à-dire que cette pénétration se fait sur une certaine partie de la surface de contact entre la goutte et le textile ; ainsi, la goutte pourrait se trouver sur une surface composée de textile, de liquide et d'air qui n'a pas encore été évacué sous l'effet de la contrainte. Cette hypothèse pourrait éventuellement expliquer les angles de contact supérieurs à  $90^\circ$  observés sur la plupart des échantillons sous une contrainte de 1 kPa. Pour l'échantillon *St300Cot* et *St210Mel*, le faible angle de contact semble indiquer que la goutte est en état « Cassie imprégné ». Sous l'effet de la contrainte de 10 kPa, l'angle de contact est compris entre  $70^\circ$  et  $90^\circ$  pour les armures toiles ainsi que pour le satin dont la trame est en PET. Ce qui laisse penser que la goutte repose toujours sur une surface composée des 3 éléments mais que le pourcentage de la surface de contact entre la goutte et le liquide qui a pénétré la structure textile a augmenté expliquant un comportement légèrement hydrophile. La transition de l'état Wenzel ou intermédiaire à l'état « Cassie imprégné » se produit par diffusion radiale à partir du centre de la zone en contact avec la goutte (Figure I-32).

#### VII.1.4 Conclusions

Les résultats précédents montrent que, pour des tissus qui diffèrent :

- par l'armure
- par la structure et la composition des fils qui les constituent

mais qui sont dans un même état hydrophobe au repos, le comportement en mouillage forcé peut varier beaucoup.

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur le tissu, on observe un angle de contact  $\geq 120^\circ$  dans tous les cas étudiés. La goutte est vraisemblablement dans une configuration telle que des poches d'air se trouvent emprisonnées entre le liquide et la structure fibreuse.

Le palpeur vient ensuite « écraser » la goutte et donc tenter de forcer le passage du liquide entre les fils (à l'échelle mésoscopique) et entre les fibres ou les filaments constituant ces fils (à l'échelle microscopique)

Plusieurs phénomènes peuvent alors se produire et entrer en compétition :

- Pénétration d'une partie du liquide dans l'épaisseur du tissu,
- Diffusion radiale à partir de la zone centrale,
- Formation d'un film de liquide qui s'étale en surface lorsque la ligne de contact peut se déplacer facilement sans être bloquée par des zones d'ancrage. Ce film de liquide est susceptible de s'échapper de la zone de compression avec formation d'une goutte à l'extérieur.

De plus, la structure elle-même est modifiée lors de la compression.

Lors de la remontée du palpeur, une partie du liquide (qui n'est pas piégée dans la structure) subit un processus de démouillage et il y a formation d'une goutte avec un angle de contact plus petit. Soit le liquide n'a pas pénétré la surface et l'angle formé est alors l'angle de contact au retrait, soit la structure est imbibée et la goutte est alors dans une configuration « Cassie imprégnation ». Si une goutte s'est formée en dehors de la zone de compression et s'il n'y a pas eu rupture du film liquide, cette goutte va reprendre sa place. On observe ce phénomène lorsque l'hydrophobicité est robuste.

La robustesse de l'hydrophobicité est favorisée (pour un même traitement) par une structure « serrée » qui a tendance à s'opposer au passage du liquide dans l'épaisseur et radialement. Elle est aussi favorisée par l'utilisation de fils naturellement hydrophobes car on minimise alors l'éventualité que le liquide entre en contact avec les zones hydrophiles (exemptes de traitement).

## **VII.2 Cas des tissus « pileux »**

Dans cette partie, nous examinons l'influence de la géométrie des poils ainsi que du type de traitement hydrophobe sur le mouillage forcé des tissus floqués.

### **VII.2.1 Tissus floqués du groupe I**

La Figure III-26 regroupe les résultats obtenus pour les 4tissus floqués du groupe I ainsi que pour les 3 types de traitement hydrophobe. Au repos, le caractère hydrophobe de ces surfaces est fortement marqué avec un angle de contact supérieur à 130°, voire 140° dans la plupart des cas. Lors des essais de compression, nous avons constaté que, quelle que soit la contrainte appliquée et le traitement hydrophobe réalisé, il n'existe pas de direction privilégiée pour l'étalement et la forme de la tâche est quasiment circulaire. Comme dans le cas des tissus, la surface d'étalement augmente avec la contrainte. Pour une contrainte donnée, la surface

mouillée est plus importante pour les échantillons traités par plasma continu ce qui pourrait indiquer que ce traitement est moins performant que les deux autres. Après compression, nous avons constaté que la goutte reste accrochée au tissu floqué même si nous inclinons ce dernier à 180°.

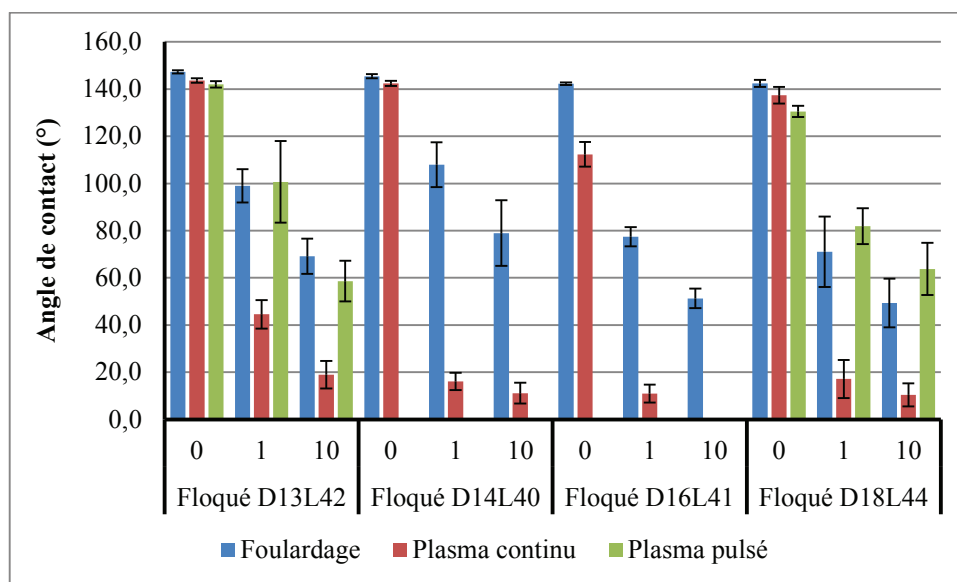


Figure III-26 : Évolution de l'angle de contact pour les tissus floqués du groupe I en fonction de la pression exercée et le type de traitement réalisé

Par ailleurs, sous 1 kPa, nous avons observé l'absence de liquide sur la face envers du tissu floqué et ceci quel que soit le traitement chimique appliqué. Sous 10 kPa, seuls les échantillons *D16L41* et *D18L44* traités par plasma continu ont présenté des petites taches de liquide sur l'envers. Ceci pourrait confirmer une moindre efficacité du traitement par plasma continu quant à la résistance au mouillage forcé. En effet, la Figure III-26 montre que, sous une pression maximale de 1 kPa,  $\theta^*$  chute de manière importante et atteint au mieux une valeur de 45° (*Floqué D13L42*), des valeurs inférieures à 20° dans les autres cas. Si la pression passe à 10 kPa, l'angle de contact devient inférieur à 20° (*Floqué D13L42*) voire inférieur à 10° dans les autres cas.

L'effet du traitement plasma pulsé est totalement différent puisque, sous 1 kPa, l'angle de contact est égal à 100° pour le *Floqué D13L42* (qui reste donc hydrophobe) et est légèrement supérieur à 80° pour le *Floqué D18L44*. Sous 10 kPa, l'angle de contact reste de l'ordre de 60°. Cette performance pourrait résulter de la nano-rugosité plus développée obtenue par plasma pulsé. Quant au traitement par foulardage, il donne un résultat relativement robuste avec des angles supérieurs à 90° sous 1 kPa pour le *Floqué D13L42* et le *Floqué D14L40*,

compris entre 70° et 80° pour les deux autres échantillons. Sous 10 kPa, l'angle de contact chute encore mais reste compris entre 50° et 80°.

Il semble néanmoins difficile de dégager une influence claire du diamètre et de la longueur des poils. En effet, le processus d'écrasement puis de relâchement de la goutte est assez complexe. Lorsque le palpeur écrase la goutte, le tapis de poils est lui-même soumis à une contrainte et change de configuration. Les poils sont plus ou moins couchés. Lors de la remontée du palpeur, le tapis de poils va retrouver en partie une configuration proche de l'état initial. Cela va s'accompagner d'un processus de démouillage jusqu'à ce que la goutte retrouve un état d'équilibre qui serait plutôt de type Cassie imprégné.

### VII.2.2 Tissus floqués du groupe II

Lors des essais de compression, nous avons constaté qu'il n'existe pas de direction privilégiée pour l'étalement de la goutte. Sous une pression maximale de 1 kPa, le liquide n'a traversé aucun échantillon et, après compression, la goutte reste accrochée au tissu même sous une inclinaison de 180°. En augmentant la contrainte à 10 kPa, on observe une tache de liquide sur l'envers du tissu, signe d'une relativement faible résistance au mouillage forcé. Ceci pourrait être le résultat d'une densité plus faible des poils et du tissu de base beaucoup moins compact que celui des Floqués I. La Figure III-27 montre que ces tissus perdent complètement leur caractère hydrophobe après compression : l'angle de contact, supérieur à 120° dans tous les cas, chute à des valeurs inférieures à 20°. Sous 10 kPa, la goutte, après compression, forme un film liquide sur la surface textile.

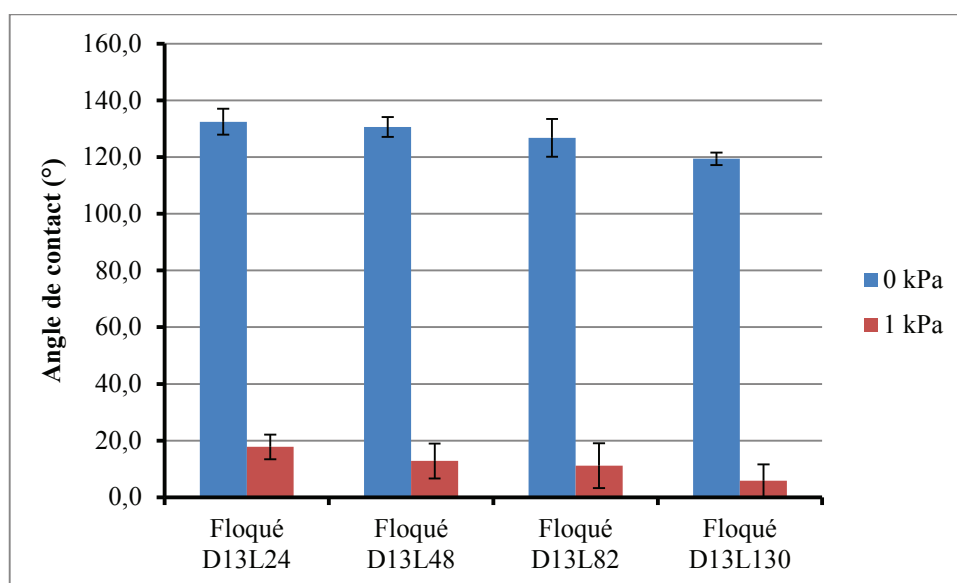


Figure III-27 : Évolution de l'angle de contact pour les floqués du groupe II en fonction de la pression exercée et du traitement réalisé

Pour ces tissus floqués, l'angle de contact après écrasement diminue lorsque la longueur des poils augmente, or l'angle de contact diminue normalement avec la rugosité. Ici, la longueur nominale des poils varie de 240  $\mu\text{m}$  à 1500  $\mu\text{m}$  et il semblerait que plus les poils sont longs, plus ils ont tendance à prendre une position allongée sur le support après compression. Cette hypothèse pourrait expliquer le résultat obtenu. D'ailleurs, Figure II-6d montre que, hors de toute expérience de mouillage sous contrainte, les poils de 1500  $\mu\text{m}$  sont déjà plus ou moins couchés sur le support. Par ailleurs, si nous comparons les résultats obtenus sur le *Floqué D13L48* du groupe II ( $\theta^* = 12^\circ$  sous 1 kPa) et le *Floqué D13L42* du groupe I ( $\theta^* = 42^\circ$  sous 1 kPa), nous remarquons une diminution de la résistance au mouillage forcé d'autant plus importante que la densité des poils est plus grande.

### VII.2.3 Conclusions

L'étude de l'empalement des tissus floqués a montré que le diamètre des poils et leurs densité sont des paramètres principaux pour la résistance du floqué au mouillage alors que l'influence de la longueur des poils reste très limitée dans la gamme de longueur étudiée. En effet, nous avons constaté que la diminution du diamètre des poils engendre une augmentation du volume d'air que le floqué contient entre les poils ce qui améliore la résistance au mouillage. Cependant, diminuer la densité des poils pour augmenter ce volume d'air, qui aide à résister à la pénétration du liquide, provoque une baisse importante dans la résistance puisque la goutte serait supportée par un nombre beaucoup plus petit de poils. Concernant la longueur des poils, nous avons mis en évidence que son augmentation provoque une détérioration de la résistance à l'empalement. Ces essais d'empalement ont aussi montré que le traitement par foulardage ou par plasma pulsé étaient les plus efficaces pour améliorer la résistance des floqués. Ceci est dû à la nano rugosité créée par ces deux traitements qui est très prononcée.

### VII.3 Empalement d'une goutte d'eau sur les non-tissés

Les essais de compression de la goutte sur les deux non tissés ont permis de montrer l'effet du calandrage sur la résistance à l'empalement. D'après la Figure III-28, il est clair que le calandrage permet d'améliorer cette résistance. En effet, après une contrainte de 1 kPa, le non-tissé calandré permet d'avoir un angle de contact deux fois plus grand que pour le non tissé non calandré. En augmentant la contrainte à 10 kPa, seul le non tissé calandré permet de garder une goutte ayant un angle de contact de  $40^\circ$  alors que la goutte s'étale complètement sur celui non calandré.

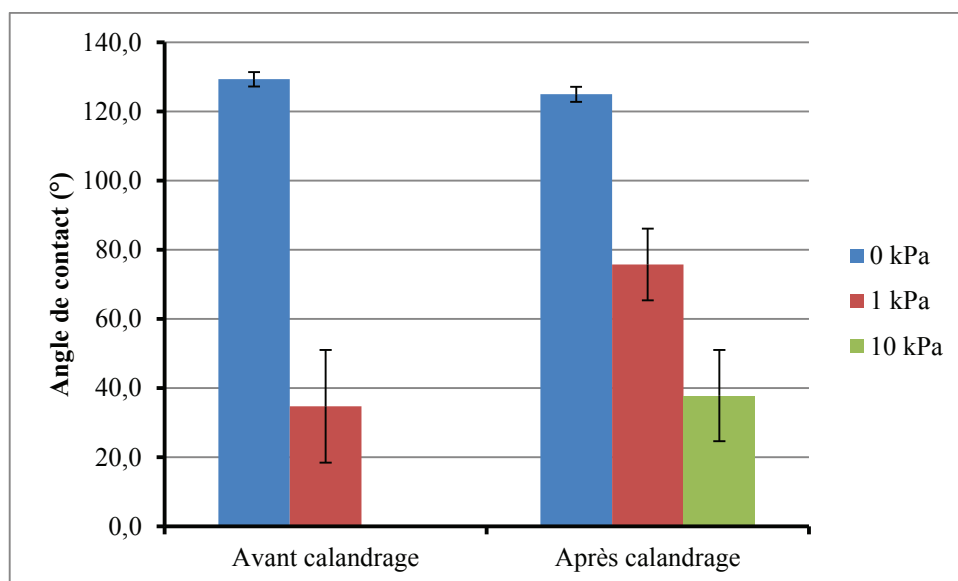


Figure III-28 : Évolution de l'angle de contact pour les non-tissés en fonction de la pression exercée

Lors des essais de compression, nous avons constaté l'absence d'un sens privilégié pour l'étalement de la goutte. Cet étalement est plus important pour le non-tissé non calandré que celui pour le non-tissé calandré. Cependant, les deux contraintes de pressions n'ont pas permis, quel que soit l'échantillon de faire traverser le liquide vers la face envers.

#### VII.4 Conclusions pour le mouillage forcé

L'étude de l'empalement d'une goutte sur une surface textile a permis de montrer que le traitement par foulardage ou par plasma pulsé est le plus efficace pour améliorer la résistance à l'empalement du textile. Ceci indique que la nano rugosité développée permet de stabiliser le caractère hydrophobe du textile. Nos essais ont montré que le tissu et le tissu floqué étaient plus résistants que les non tissés à l'empalement de la goutte. D'une façon générale, nous avons observé que le liquide préfère s'étaler que pénétrer la surface fibreuse surtout si la ligne de contact pourrait se déplacer facilement sans beaucoup d'ancrage. Concernant la pénétration du liquide, celle-ci ne se fait pas d'une façon homogène mais qu'elle commence à partir d'un ou plusieurs sites de nucléation et qu'ensuite selon la facilité du déplacement du ménisque le liquide pourrait pénétrer sur toute la surface qui est en contact avec la goutte voire plus pour donner une goutte à l'état de Cassie imprégnation.

Dans le cas d'un tissu, nous avons constaté que l'étalement a un sens privilégié qui est le sens inverse de celui de l'effet de l'armure. Afin d'améliorer la résistance à l'empalement du tissu, il s'avère que l'armure doit être très compacte avec une épaisseur considérable pour éviter que le liquide s'installe sur la face envers. La compacité de l'armure n'est pas indispensable si les fils composants le tissu sont hydrophobes de nature avec une faible pilosité.

Pour les tissus floqués et les non tissés, l'étalement n'a pas de préférence au niveau du sens. Le calandrage des non tissés a pour effet d'augmenter la résistance à l'empalement. Pour les tissus floqués, il s'avère que l'augmentation du diamètre des poils ou de la longueur des poils fait réduire cette résistance alors que l'augmentation de la densité des poils pourrait améliorer considérablement sa résistance à l'empalement. Parmi ces trois paramètres qui jouent sur la résistance, il était clair que la longueur des poils est celui qui affecte le moins la résistance à l'empalement.

### **VIII. Conclusion générale**

L'étude menée durant ce chapitre a permis de mettre l'accent sur les différents paramètres des différentes structures textiles qui influent sur le comportement du mouillage spontané ainsi que le mouillage forcé. Certains de ces paramètres ont un effet plus important sur ces deux comportements. Par exemple, pour un tissu c'est surtout sa compacité qui peut améliorer la résistance au mouillage forcé. Dans le cas du tissu floqué, c'est la densité des poils et leurs diamètres qui influent beaucoup plus que la longueur des poils.

Le dispositif utilisé pour compresser la goutte sur la surface a permis en même temps de compresser la goutte et aussi le textile ce qui change forcément son état de surface. Cette méthode ne permettait pas de contrôler la pression à l'intérieur de la goutte ou de presser seulement la goutte. Ainsi, un dispositif plus adéquat est nécessaire pour permettre de contrôler la pression ou la vitesse de compression de la goutte sans avoir à écraser ou compresser aussi le textile. Le chapitre 4 va détailler le développement de ce dispositif.

---

# **CHAPITRE IV : DÉVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF POUR L'ÉTUDE DU MOUILLAGE FORCÉ**

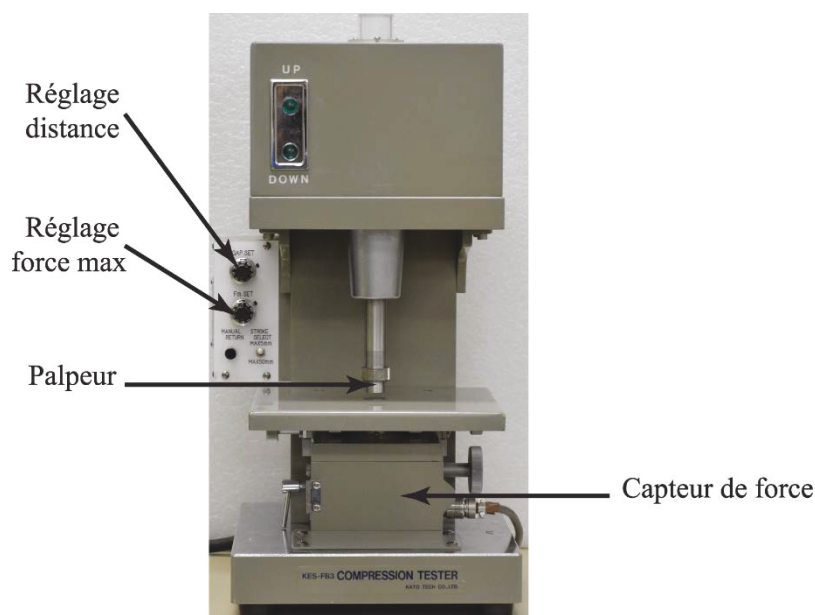
---



Dans ce chapitre, nous allons décrire le dispositif développé au sein du LPMT pour étudier avec plus de précision le mouillage forcé sur des matériaux textiles. Dans un premier temps, nous exposons les différents inconvénients du système utilisé lors du chapitre 3. Afin d'éviter ces désagréments, un cahier des charges a été élaboré. La conception et la réalisation du nouveau banc ont été menées avec l'aide de deux étudiants de l'ENSISA : R. Schaeffer et J. Bonnefoy. Nous avons choisi des solutions technologiques pouvant être usinées à l'ENSISA et qui rendent l'utilisation du nouveau dispositif simple. Des études numériques ont été menées afin de dimensionner les pièces et de valider la conception. En parallèle, une recherche des différents composants (caméra, platine motorisée, capteur de force...) a été faite parmi les différentes offres des fournisseurs du marché pour les intégrer au banc de manipulation. La deuxième partie consiste à réaliser une interface permettant de piloter les différents composants et d'assurer la synchronisation des données afin de faciliter leur traitement. Enfin, une troisième partie concerne l'acquisition et le traitement des images.

### **I. Inconvénients du module de compression**

Les essais de mouillage forcé ont été réalisés sur le module de compression de la chaîne de mesure Kawabata Evaluation System pour les étoffes. Ce dispositif initialement conçu pour étudier les propriétés de compression des substrats textiles, assure la descente du palpeur à une vitesse donnée jusqu'à atteindre la force fixée par l'utilisateur. Cependant, ce module présente quelques inconvénients pour l'étude des transitions de mouillage des différentes surfaces textiles.



*Figure IV-1 : Module de compression de la chaîne de mesure Kawabata*

En effet, ce module de compression ne propose que 3 vitesses de compression qui sont 0,2 ; 0,02 et 0,006 mm.s<sup>-1</sup>. Ceci ne permet pas une étude assez complète et large des transitions de mouillage du textile en fonction de la vitesse de compression. Autre inconvénient majeur, le déplacement maximum du palpeur est programmé en fonction de la vitesse choisie. En effet, pour une vitesse de 0,2 mm.s<sup>-1</sup>, le déplacement maximum autorisé est de 50 mm. Cette distance diminue à 5 mm pour une vitesse de 0,02 mm.s<sup>-1</sup>. Cette dernière distance s'avère parfois insuffisante pour déposer le textile et la goutte sous le palpeur.

Concernant la gamme du capteur de force, elle est majorée à 2N ce qui, rapporté à l'aire du palpeur (2 cm<sup>2</sup>), correspond à une pression de 10 kPa. Cette limite pourrait être un handicap pour des matériaux plus résistants au mouillage forcé que les matériaux sur lesquels nous avons travaillé. Le minimum de la gamme de force n'est également pas bien adapté puisqu'il est supérieur pour la plupart des textiles à la première transition de mouillage. Par conséquent, ce mécanisme n'est pas adéquat pour déterminer la pression critique de transition de mouillage d'une surface textile. Pour déterminer cette résistance, nous voudrions pouvoir garder une certaine distance  $x$  entre le palpeur et la surface du textile et capturer la forme du ménisque pour pouvoir par la suite calculer la pression à l'intérieur de la goutte. Ce module ne permet pas non plus l'arrêt du palpeur à une distance  $x$  définie pour une durée fixée par l'utilisateur. L'emplacement du capteur de force pose également un problème si nous voulons observer l'échantillon de dessous lors de la compression de la goutte pour pouvoir étudier la cinétique de pénétration ou pour déterminer si le liquide a traversé le substrat textile.

L'adaptation du module de compression Kawabata n'étant pas réalisable, nous avons opté pour la réalisation d'un nouveau dispositif.

## **II. Cahier des charges**

### **II.1 Mise en place du cahier des charges**

Une analyse des différents besoins a été menée afin de mettre en place le cahier des charges pour le nouveau dispositif expérimental. Le Tableau IV-1 liste l'ensemble des fonctions (FP) que doit pouvoir réaliser le banc de mesure, ainsi que les contraintes (FC) que doit respecter la conception pour obtenir un dispositif complet, efficace et simple.

Tableau IV-1 : Énoncé des besoins et des contraintes

Fonction	Énoncé
<b>FP1</b>	Créer un système pour comprimer une goutte de liquide sur une matière textile
<b>FP2</b>	Connaître précisément la force exercée sur une goutte de liquide et/ou le textile
<b>FP3</b>	Avoir un suivi visuel de l'interface liquide/textile
<b>FC1</b>	Utiliser le matériel déjà disponible
<b>FC2</b>	Respecter une surface de pression imposée
<b>FC3</b>	Maîtriser le phénomène d'échappement de la goutte
<b>FC4</b>	Pouvoir utiliser des échantillons textiles de dimensions imposées
<b>FC5</b>	Prévoir l'emplacement d'un système d'éclairage non direct
<b>FC6</b>	Permettre d'observer l'échantillon de dessous
<b>FC7</b>	Rendre simple la mise en place de l'échantillon
<b>FC8</b>	Rendre facilement interchangeable le système d'écrasement de la goutte de liquide
<b>FC9</b>	Interdire toutes déformations excessives de la structure du banc lors de la mesure
<b>FC10</b>	Rendre hydrophobe le système de pression de la goutte de liquide

Notre cahier des charges peut être divisé en deux parties. La première concerne l'aspect mécanique des différentes FC et FP, alors que le deuxième aspect est celui lié à la partie acquisition de données et mesures. Ce cahier des charges a été élaboré et exécuté en prenant en compte un budget restreint.

## II.2 Aspects mécaniques

Pour chacune des contraintes et fonctions d'ordre mécanique, une solution technologique a pu être adoptée. L'ensemble des solutions satisfaisant ces contraintes est illustré dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Aspects mécaniques du cahier de charges

Fonction	Solution
<b>FP1</b>	Piston mis en mouvement à l'aide d'une platine motorisée de précision pilotée en vitesse.
<b>FP3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Système de maintien en position de l'ensemble optique permettant la mise au point de l'objectif.</li> <li>- Système d'alignement.</li> </ul>
<b>FC1</b>	Rail optique, cavalier, positionneur micrométrique
<b>FC2</b>	Surface imposée du piston cylindrique : $S=2 \text{ cm}^2$ ; $\varnothing 16 \text{ mm}$
<b>FC3</b>	Faire en sorte que la surface utile du piston et le porte échantillon soient parallèles
<b>FC4</b>	Dimensionner le porte échantillon (zone d'étude $30 \times 30 \text{ mm}$ )
<b>FC5</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prendre en compte l'encombrement du dispositif d'éclairage.</li> <li>- Utilisation d'un verre dépoli (Diffuseur <math>50 \times 50 \text{ mm}</math>) mis en place dans une rainure</li> </ul>
<b>FC6</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prévoir une fenêtre d'observation (<math>30 \times 30 \text{ mm}</math>) dans le porte échantillon,</li> <li>- Utiliser un matériau transparent. Verre ou PMMA transparent</li> <li>- Laisser une distance (<math>H=200 \text{ mm}</math>) pour la future mise en place d'un dispositif d'observation inférieur</li> </ul>
<b>FC7</b>	Utiliser des pinces métalliques type microscope optique pour mettre en place l'échantillon
<b>FC8</b>	Maintien en position du piston par vis de pression
<b>FC9</b>	Dimensionner et utiliser les matériaux nécessaires pour rester dans le domaine élastique et avoir des déformations engendrant des déplacements inférieurs aux spécifications critiques : $u \leq 0.01 \text{ mm}$
<b>FC10</b>	<p>Effectuer un polissage de la surface utile du piston : <math>R_a &lt; 0.2 \mu\text{m}</math></p> <p>Utiliser une matière naturellement hydrophobe : PTFE</p>

### II.3 Aspects mesure/ acquisition

Les différentes fonctions et contraintes concernant l'acquisition des données et des mesures nécessaires pour le bon fonctionnement du banc de mesure ont été établies. Le Tableau IV-3 illustre les solutions technologiques à adopter et exigences demandées pour satisfaire ces besoins.

Tableau IV-3 : Aspects mesures et acquisition du cahier des charges

Fonction	Solution
<b>FP1</b>	Platine motorisée : - Course : $\geq 50$ mm - Charge axiale : $\geq 50$ N - Vitesse minimale : $\leq 20 \mu\text{m.s}^{-1}$ - Asservissement en position
<b>FP2</b>	Micro-capteur de force traction/compression, interface, logiciel d'acquisition : - Plage de mesure capteur : 0-5 N - Sensibilité capteur : $<0,01$ N - Protection surcharges - Fixation capteur : pas métrique
<b>FP3</b>	Caméra numérique : - Résolution : $\geq 5$ Mpix - Monochrome Objectif zoom avec ouverture réglable : - Champ de vision : de 20x20 mm à 30x40 mm - Profondeur du champ : $\geq 5$ mm

Ces différents composants doivent se connecter à un ordinateur via la connectivité USB afin d'éviter l'achat d'interfaces. Pour pouvoir réaliser ultérieurement la synchronisation des mouvements et de l'acquisition, ces composants doivent autoriser le déclenchement via un logiciel et doivent aussi posséder une bibliothèque permettant leur programmation sur LabVIEW ou Matlab ou autre logiciel de développement. La platine motorisée et le capteur de force doivent, en plus, permettre l'export de leurs données respectives vers un logiciel tableur. Ceci permettra d'étudier par exemple la force en fonction de la position du palpeur.

### III. Choix des différents composants

Le système visuel choisi, satisfaisant la fonction FP3, est composé d'une caméra monochrome de la marque IDS (UI-1485LE-M) possédant un capteur CMOS d'une résolution de 5 Mégapixels et une vitesse d'acquisition de 6 images par secondes. Ce dernier paramètre n'est pas un inconvénient puisque nous travaillons à de faibles vitesses. Les différentes caractéristiques et dimensions du composant sont illustrées en annexe A.V. L'objectif choisi est un zoom ayant une longueur focale de 20-50 mm et une ouverture réglable manuellement

$f/1,4 - 16$ . Ainsi, nous pouvons avoir un champ de vision de l'ordre de  $30 \times 40$  mm avec une profondeur de champ qui peut atteindre 10 mm. Ce système se connecte en USB et son interface ainsi que sa bibliothèque est très accessible, permettant de faire tous les réglages pour avoir une bonne qualité d'image ainsi que de programmer via LabVIEW ou Matlab.



**Figure IV-2 : Caméra IDS (UI-1485LE-M)**

Une platine de translation d'une course de 50 mm et supportant une charge axiale maximale de 50 N a été sélectionnée chez Physik Instrumente France S.A.S. (M-403.2DG). La gamme de vitesse proposée est de  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . Les différentes caractéristiques techniques et dimensions sont données en annexe A.VI. Le contrôleur Mercury C-863.11 réalise l'asservissement du moteur DC de la platine grâce à un algorithme d'asservissement P.I.D. « Proportional Integral Differential » et assure un mode de profil de trajectoire trapézoïdal. Il permet aussi d'enregistrer au maximum 1024 points de position de la platine.



**Figure IV-3 : Platine motorisée M-403.2DG (gauche), contrôleur C-863.11 (droite)**

Concernant le micro-capteur de force traction/compression, la proposition de Measurement Specialties a été retenue. Le capteur de force FN3280 est un capteur à jauges de contraintes métalliques qui peut mesurer des forces allant jusqu'à 5 N avec une sensibilité de 0,002 N et une précision de 1%. Les butées mécaniques intégrées protègent le capteur de surcharges accidentelles jusqu'à 200 N. Les différentes caractéristiques techniques du capteur de force sont en annexe A.VII. L'acquisition numérique des valeurs se fait grâce au conditionneur USB bruster (Model 9205-V0000) qui assure une cadence de 200 mesures par seconde. Le paramétrage et l'acquisition peuvent être programmés grâce à la bibliothèque LabVIEW.

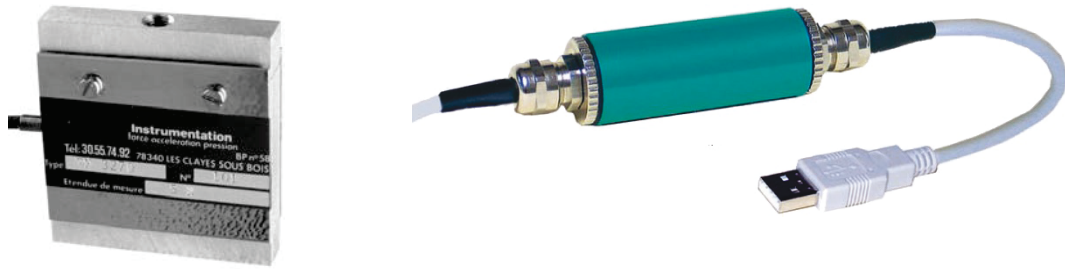


Figure IV-4 : Capteur de force FN3280 (gauche), conditionneur burster 9205 (droite)

## IV. Conception du banc de mesure

### IV.1 Structure générale

La structure générale du banc de mesure développé est illustrée par la Figure IV-5. Des rails optiques en aluminium 6061-T6 (Newport, X 48-0.5 et X 48-1), fixés sur une table optique en marbre, forment le bâti du banc de mesure. Ce montage assure une perpendicularité suffisante entre les deux éléments pour mener à bien les observations avec le système de caméra. Des cavaliers en aluminium 6061-T6 (Newport, M-CXL48-50 et M-CXL48-80) permettent de fixer les différents objets sur les rails. Les sous-ensembles vérin et porte échantillon sont assemblés sur le même rail vertical afin de limiter le défaut de parallélisme entre eux.

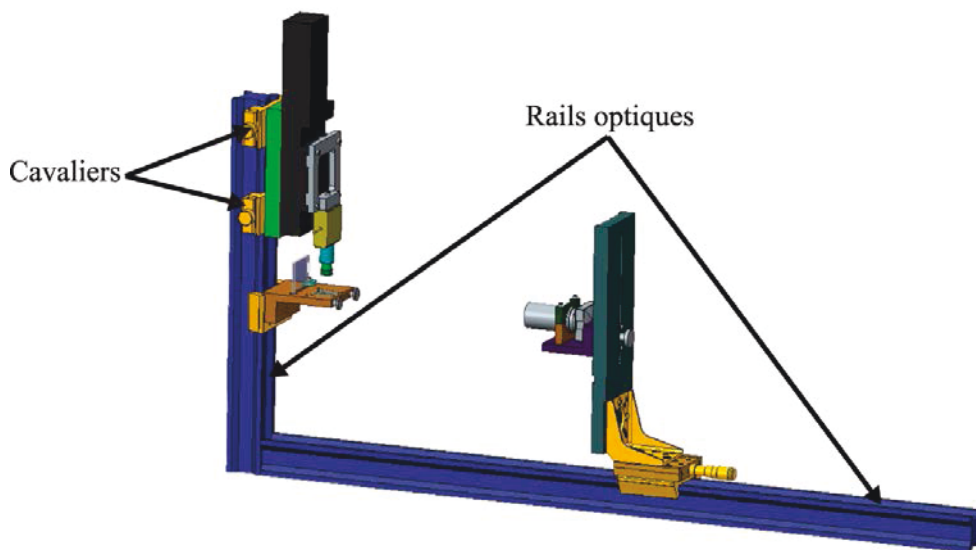


Figure IV-5 : Structure générale du banc de mesure

Malgré l'aspect massif des profilés, il est nécessaire de vérifier si les actions mécaniques appliquées sur le rail ne provoquent pas une déformation gênante. Les actions présentes ici sont les moments de flexion dus au poids des deux sous-ensembles vérin et porte échantillon et de l'effort presseur. Les résultats d'un calcul par éléments finis, détaillés en annexe A.VIII, montrent que le déplacement le plus important est de l'ordre du 1/100 mm, admissible dans les conditions d'utilisation du banc.



## IV.2 Sous-ensemble vérin

Le sous-ensemble vérin illustré dans la Figure IV-6 assure l'application de l'effort de compression sur le liquide grâce à la combinaison du piston et de la platine motorisée. Il permet aussi de mesurer cet effort à l'aide du capteur de force introduit entre la platine et le piston. Une première pièce intermédiaire, appelée porte platine, permet de décaler la platine par rapport au rail afin de laisser l'espace nécessaire à l'installation du dispositif d'éclairage sur le porte échantillon. Cette pièce positionne aussi la platine par rapport aux cavaliers. Le capteur est fixé à la platine par une seconde pièce intermédiaire, appelée interface platine/capteur. Le capteur est fixé à la platine par une seconde pièce intermédiaire, appelée interface platine/capteur.

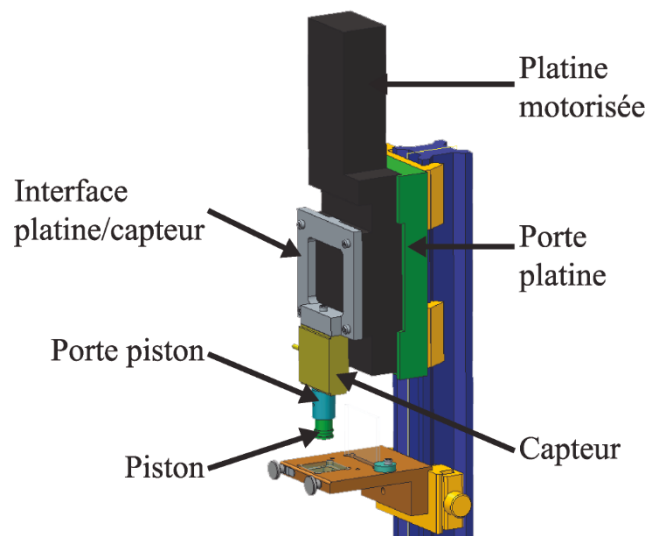


Figure IV-6: Vue générale du sous-ensemble vérin

Pour faciliter le changement de piston, une troisième pièce intermédiaire appelée porte piston est placée entre le capteur et le piston (Figure IV-7). Le piston peut alors être changé en actionnant une vis de pression. La mise en position (MIP) des différents éléments a été réalisée de manière à garantir le parallélisme qui concerne la surface utile du piston.

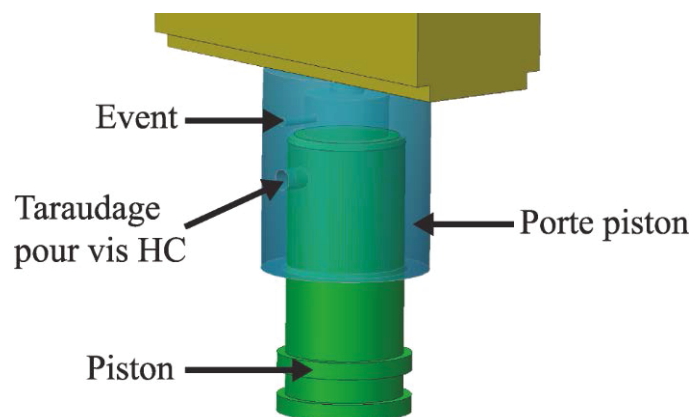


Figure IV-7: Assemblage piston-porte piston

Pour limiter la flexion du rail vertical, les pièces intermédiaires sont réalisées de façon à en limiter la masse. Elles sont en aluminium nuance 6061 ou 2017 et comportent de larges évidements. Les efforts en présence ici sont relativement faibles, des calculs numériques sur les pièces critiques ont toutefois été réalisés pour s'assurer que les déformations ne dépassent pas la limite indiquée par le cahier des charges (Annexe A.VIII).

### IV.3 Sous-ensemble porte échantillon

Ce sous-ensemble (Figure IV-8) permet de maintenir en place l'échantillon textile durant le test de mouillage forcé tout en gardant la surface inférieure de l'échantillon visible grâce à une plaque transparente de dimension 30x30 mm. Pour cela, deux pinces valets assurent la fixation de l'échantillon. Deux autres pinces, non représentées sur la figure, sont ajoutées sur la face avant du porte échantillon pour dégager le champ de vision de la caméra en cas d'ondulation du textile. Cependant, la pré-tension exercée sur le textile avant la fixation de l'échantillon reste manuelle ce qui pourrait déformer la structure textile de manière non homogène. Le porte échantillon doit également disposer d'un emplacement pour un système d'éclairage disposé derrière un verre dépoli.

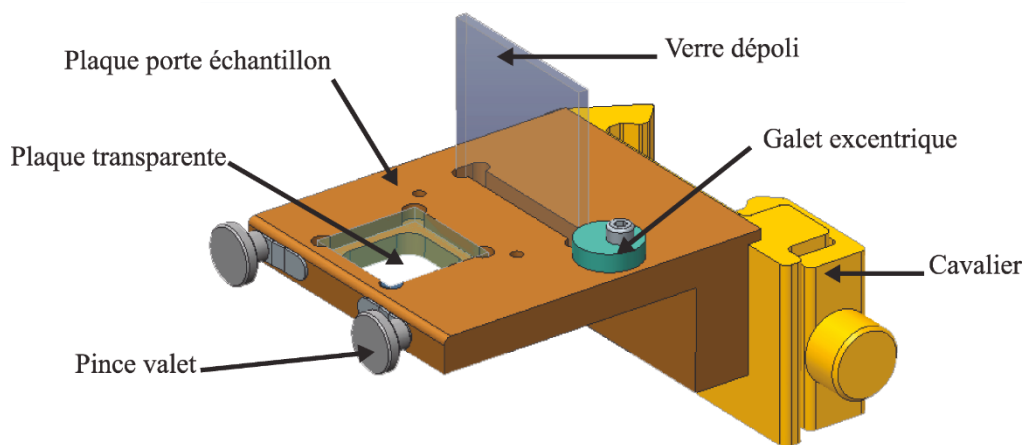
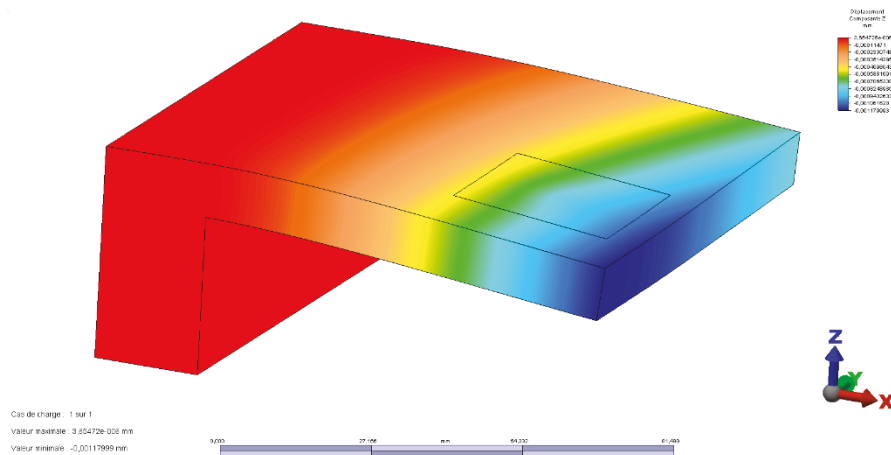


Figure IV-8: Vue générale du sous-ensemble porte échantillon

Les actions exercées sur cet ensemble sont le poids propre des pièces et la force du piston qui reste inférieure à 5N. Un calcul par éléments finis (annexe A.IX) est réalisé pour s'assurer que les déformations ne dépassent pas la limite indiquée par le cahier des charges (Figure IV-9).

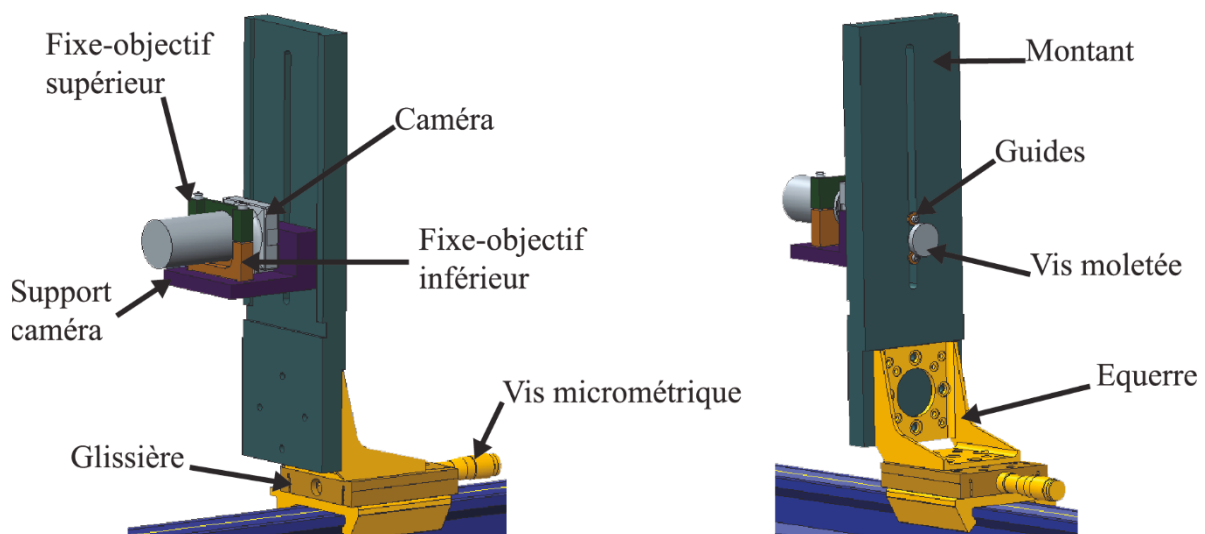


**Figure IV-9 : Calcul numérique de la déformation du porte échantillon**

## IV.4 Sous-ensemble porte caméra

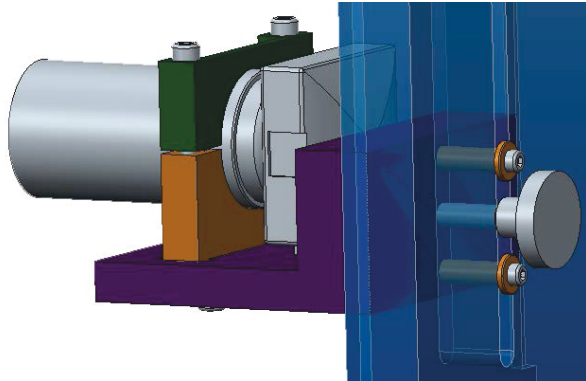
Le sous-ensemble porte caméra, illustré par la Figure IV-10, permet de positionner la caméra en face du porte échantillon pour visualiser l'essai en cours. Par conséquent, la position de la caméra doit être réglable en hauteur et également en profondeur. Cet ensemble est fixé sur le rail horizontal par l'intermédiaire d'un cavalier. Le réglage en profondeur peut être soit grossier en déplaçant directement le cavalier sur le rail, soit plus fin avec un système de glissière micrométrique fixé directement sur le cavalier. Le réglage micrométrique permet de régler la netteté de l'image sans toucher aux réglages de l'objectif.

Pour le déplacement vertical, la caméra est fixée sur un support qui coulisse dans une rainure de la plaque verticale appelée montant. Une vis moletée permet de maintenir la caméra à la hauteur désirée.



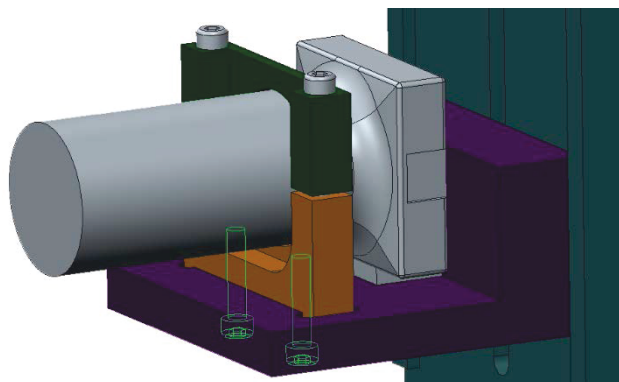
**Figure IV-10 : Vue générale de devant (gauche) et d'arrière (droite) du sous-ensemble porte caméra**

Deux guides placés entre le montant et le support de la caméra évitent un décrochage total de ce dernier si la vis moletée est entièrement dévissée (Figure IV-11) et permet également de limiter le basculement du support lors du réglage.



*Figure IV-11 : Fixation du support de la caméra*

La caméra, quant à elle, est fixée au support par un système de demi-bagues qui la bloque au niveau de l'objectif (Figure IV-12). La fixation de la caméra est aussi assurée par une autre vis, non représentée sur la figure, sur sa face inférieure et par un contact plan de sa face de derrière avec le support caméra.



*Figure IV-12 : Fixation de la caméra sur le support caméra*

Un calcul par éléments finis (cf annexe A.X) a permis de choisir un montant de 20 mm d'épaisseur pour assurer une flèche inférieure à 0,01mm.

#### **IV.5 Défaut de parallélisme et mesures correctives**

Lors des essais réalisés sur le module de compression du Kawabata Evaluation System, la goutte de liquide a montré une tendance à s'échapper de la zone de travail sous l'effet de la pression du piston lorsque le textile est très hydrophobe. Il est impératif de maîtriser ce phénomène afin de garantir de bonnes mesures. Une exigence de parallélisme entre la surface du piston et le porte-échantillon est donc nécessaire. Cette exigence peut être prise en compte

en identifiant les sources de ce défaut et en essayant de les minimiser. C'est pourquoi, lors de la conception et de la réalisation, les mises en position et les choix d'usinage sont faits dans ce sens (mise en position sur des surfaces usinées, réduction des vibrations lors de l'usinage, passes de finition).



*Figure IV-13 : Rotule blocable (gauche) ; socle rotulant (droite)*

Si le phénomène d'échappement de la goutte d'eau n'est pas maîtrisé, des modifications peuvent être envisageables. Pour cela, nous pourrions installer un système de rattrapage du défaut, par exemple, une rotule blocable peut être installée dans le sous-ensemble vérin ou un socle rotulant peut être introduit au niveau du porte échantillon.

## **V. Développement de l'interface**

Chacun des composants essentiels (caméra, platine motorisée et capteur de force) a sa propre interface de contrôle. Ainsi, pour lancer une mesure nous devrions actionner chaque composant à travers son propre logiciel. Une nécessité s'impose alors : développer une interface commune afin d'assurer une acquisition synchronisée du déplacement de la platine, de l'effort relevé par le capteur, ainsi que de l'enregistrement vidéo de la mesure. Pour cela, nous avons utilisé RTMaps qui est un logiciel permettant de réaliser l'interfaçage de composants synchrones ou asynchrones en temps réel et dont nous disposons déjà une licence.

### **V.1 Mise en marche du dispositif**

Un diagramme sur RTMaps a été développé (annexe A.XI) en collaboration avec deux étudiants de l'ENSISA : A. Dano et H. Ragala. Il permet de régler les différents paramètres de chaque élément et assure la synchronisation et l'acquisition des données. Concernant la platine motorisée, nous pouvons fixer différentes positions du piston (initiale, finale, de pose goutte) ainsi que la vitesse de mise en position (VP) et celle de manipulation (VM). La platine motorisée peut aussi être programmée pour rester à sa position finale pendant une durée choisie par l'utilisateur. La force maximale à ne pas dépasser est aussi programmable. Les différents réglages possibles sur le diagramme RTMaps sont illustrés en annexe A.XII.

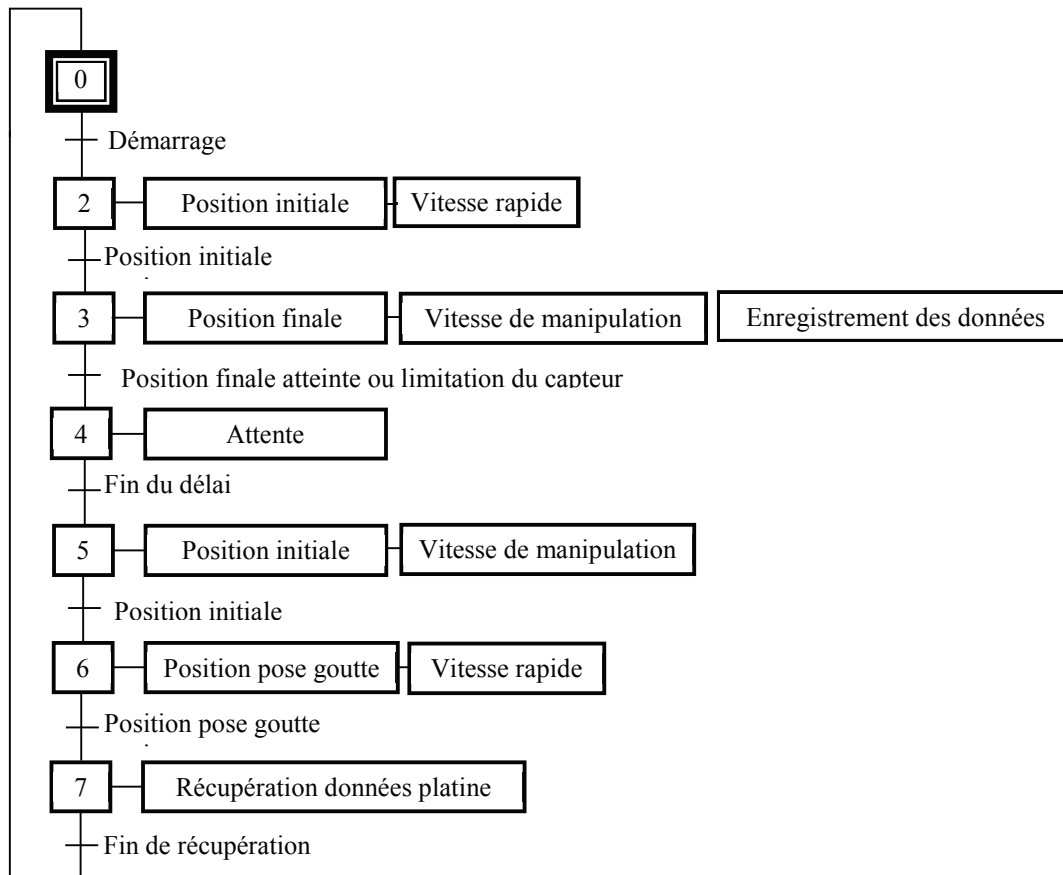


Figure IV-14 : Fonctionnement du diagramme RTMaps

Le diagramme RTMaps permet un fonctionnement illustré dans la Figure IV-14. En exécutant le diagramme, la platine commence par se mettre en position initiale à une vitesse VP souvent rapide. À partir de cette position, l'essai du mouillage forcé proprement dit commence avec une vitesse VM et l'enregistrement des données (position, force et vidéo) se déclenche. Les différents mouvements que la platine effectue sont illustrés dans la Figure IV-15. Le contrôleur de la platine motorisée est limité à 1024 enregistrements. Ainsi, il fixe la fréquence d'enregistrement adéquate pour couvrir toute la durée de l'essai. Cette fréquence est ensuite envoyée au capteur de force afin d'harmoniser sa cadence.

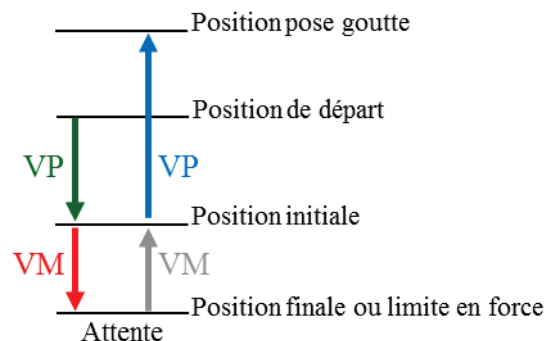


Figure IV-15 : Parcours de la platine motorisée le long d'un essai

La descente de la platine s'arrête soit quand elle atteint sa position finale, soit quand elle reçoit l'ordre d'arrêt du capteur de force envoyé quand la force maximale fixée est atteinte. La platine pourrait rester à cette position pendant une durée définie par l'utilisateur. À la fin de l'essai, un répertoire est créé contenant les données du capteur et de la platine enregistrées dans deux fichiers différents, ainsi que la vidéo de l'essai.

## V.2 Limites du fonctionnement

Plusieurs tests avec différentes configurations du diagramme RTMaps ont été réalisés. Ils ont montré essentiellement deux limites à prendre en considération lors de l'utilisation du banc de mesure. La première est le dépassement de la force appliquée avant l'arrêt de la platine lorsque l'ordre d'arrêt est donné par le capteur de force. Ceci est dû au temps requis pour transmettre cet ordre à la platine ainsi que la phase de décélération nécessaire à la platine pour s'arrêter. Ce dépassement est proportionnel à la vitesse de la platine. Ainsi, pour le limiter il faudrait travailler à de très faibles vitesses. La Figure IV-16 illustre ce dépassement en pourcentage en fonction de la force fixée par l'utilisateur pour une vitesse de  $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$ .

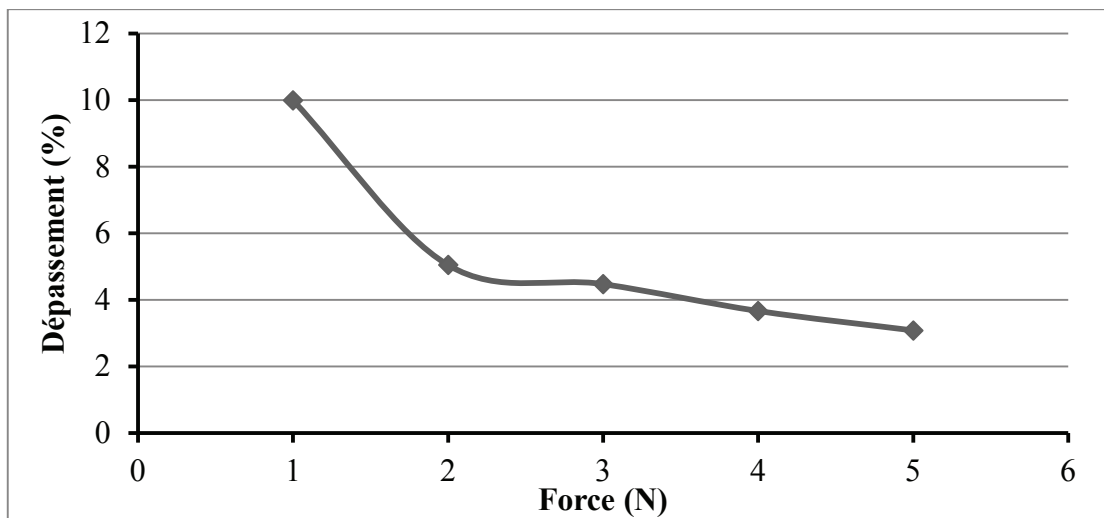


Figure IV-16 : Dépassement maximal atteint à une vitesse de  $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$

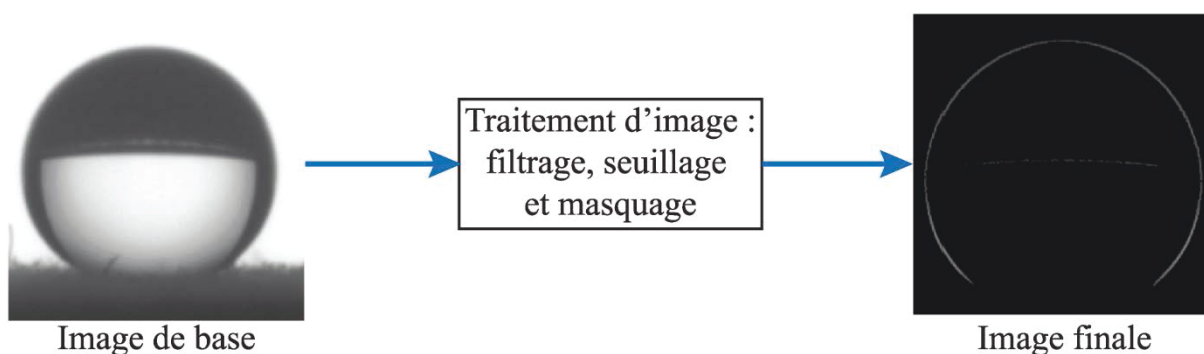
L'analyse des données enregistrées de la platine et du capteur de force ont montré une différence de cadence d'environ 1%. Ceci peut être dû à l'impossibilité de faire l'acquisition à partir du capteur de force à la fréquence imposée. Afin de résoudre ceci, nous réfléchissons à un autre algorithme de fonctionnement pour le banc de mesure.



### V.3 Améliorations

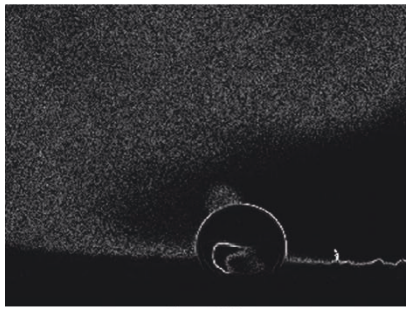
Afin de simplifier l'exploitation des résultats, nous avons réalisé dans un premier temps une « macro » Excel qui permet de récupérer toutes les mesures de force et de position d'un échantillon et de les enregistrer dans un seul fichier Excel.

Dans notre cas, la détermination de l'angle de contact se fait d'une manière semi-automatique sur ImageJ à partir d'une image. En effet, l'utilisateur doit dans un premier temps sélectionner le contour de la goutte afin que le module Dropsnake puisse déterminer l'angle de contact. Cette opération est délicate et lente. Nous avons pu récemment développer une application qui détecte le contour de la goutte, trace les tangentes au point triple et mesure l'angle de contact d'une goutte à droite et à gauche, en collaboration avec deux étudiants de l'ENSISA (L. Fulgoni, A. Manneville). Cette opération de détection de contour (Figure IV-17) peut s'employer sur une vidéo préenregistrée d'un essai de compression mais est à terme conçue pour réaliser la détection de contour en temps réel. Ainsi nous pouvons suivre l'évolution de l'angle de contact en fonction de la position et de la force appliquée. Tous les angles de contact d'un essai sont enregistrés dans un fichier Excel pour simplifier l'exploitation.

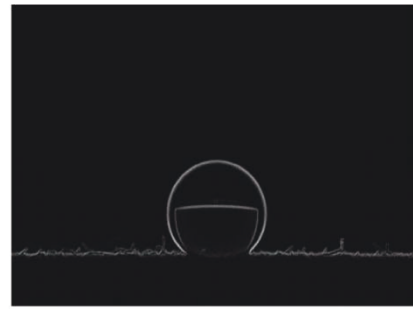


*Figure IV-17 : Traitement d'image pour la détection du contour d'une goutte d'eau*

Cependant, cette application a ses limites. En effet, il s'avère parfois difficile voire impossible de détecter le contour. Cette difficulté se révèle quand la goutte devient trop plate lors de sa compression. Nous avons constaté que l'éclairage joue un rôle important et que celui utilisé n'était pas optimal. En effet, lors de nos essais, des fibres optiques ponctuelles placées derrière le verre dépoli éclaircissent la zone du travail. Cette luminosité n'est pas uniforme et la qualité d'image peut être altérée. Des essais avec un panneau fluorescent ont montré qu'un éclairage uniforme améliore nettement les résultats obtenus (Figure IV-18). Ce panneau a aussi une grande gamme d'intensité. Nous avons aussi essayé d'autres objectifs pour la caméra et nous avons constaté que celui ayant une longueur focale de 12,5 mm aide considérablement à améliorer la qualité d'image.



avec des fibres  
optiques ponctuelles

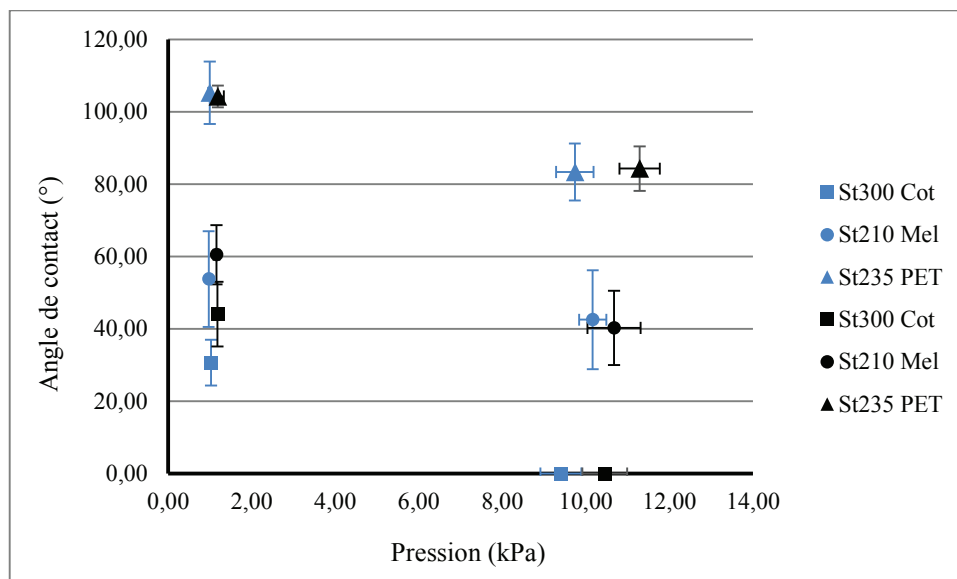


avec un panneau  
fluorescent

*Figure IV-18 : Effet de la qualité de l'éclairage sur la détection du contour d'une goutte d'eau*

#### V.4 Validation du dispositif

Après avoir réalisé la conception et l'interfaçage du dispositif, nous avons mené une première série d'essais dans le but de tester le banc de mesure tant dans son utilisation que dans les résultats obtenus. Les essais de compression de goutte ont été réalisés sur les tissus du groupe III avec les mêmes conditions de manipulation (vitesse du palpeur et pression théorique maximum exercée) que celles utilisées avec le module de compression de la chaîne Kawabata. La Figure IV-19 illustre les résultats de mesure de l'angle de contact après compression des tissus du groupe III avec les deux dispositifs. Tous les angles de contact de cette figure ont été déterminés selon la procédure décrite dans le chapitre II (III.1.1) et représentent une moyenne sur 5 mesures. Les marques bleu et noir représentent respectivement les résultats du module de compression de Kawabata et ceux du nouveau dispositif.



*Figure IV-19 : Comparaison des mesures de l'angle de contact après compression de la goutte sur les tissus du groupe III avec le module de compression de la chaîne Kawabata et le nouveau dispositif développé*

D'après cette figure, nous constatons que les résultats de l'angle de contact après compression des deux dispositifs sont similaires. Pour un échantillon donné, le test Student a révélé qu'il n'existe pas de différence significative entre les angles de contact obtenus avec les deux dispositifs sauf pour le *St300Cot* à 1 kPa. Cet échantillon présente une pilosité très importante qui rend la détermination de l'angle de contact difficile. L'optimisation de l'éclairage pour notre banc de mesure a engendré une détection de contour plus facile et par conséquent une mesure de l'angle de contact plus fiable. Cette amélioration de luminosité pourrait être aussi à l'origine de la diminution de la barre d'erreur de l'angle de contact. En fait, comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-19, l'intervalle de confiance des angles de contact est souvent plus restreint pour le nouveau dispositif. Celui-ci permet donc d'obtenir des résultats moins dispersés.

De plus, lors des essais de compression sur le nouveau dispositif, nous avons constaté que ce dernier permet une manipulation plus simple et plus rapide qu'auparavant. En fait, le dépôt de la goutte est beaucoup plus simple, la mise au point de la caméra est rapide ainsi que les différents réglages de position ou de lumière. Ceci montre l'intérêt de la conception et de la réalisation d'un banc de mesure dédié aux types de mesures envisagées. Cependant, certains points restent à améliorer, principalement le dépassement de la force maximale fixée par l'utilisateur. En effet, pour nos essais, nous avons fixé, sur le diagramme RTMaps chargé de l'interfaçage, cette force à 0,2 N et 2 N afin d'avoir des pressions respectives de 1 kPa et 10 kPa. Un temps de réponse long et une augmentation rapide de la force exercée sur l'échantillon entraîne un retard sur l'arrêt de la platine ce qui provoque un dépassement de la pression voulue par inertie. Ce dépassement est de l'ordre de 17% pour une pression de 1 kPa, et de 9% pour la pression de 10 kPa.

Deux autres problèmes sont apparus lors de l'utilisation du banc de mesure. Le premier, consiste en l'absence de données concernant la position de la platine. Ceci est dû à une mise à jour des pilotes de la platine. Du coup, le composant platine du diagramme RTMaps doit être légèrement modifié pour assurer la récupération des données. Le deuxième problème est lié à l'application du traitement d'image pour mesurer l'angle de contact. Cette application s'avère très sensible à la surface du textile et surtout à sa pilosité. En effet, la détection du contour est très délicate ce qui cause des mesures d'angles de contact incertaines. En fait, le développement de cette application a été réalisé sur une dizaine d'images et vidéos des tissus floqués. Ce type d'échantillon a une surface plus nette que le tissu ce qui rend la mesure de l'angle de contact plus simple.

En conclusion, nous pouvons dire que notre banc de mesure est opérationnel pour réaliser des essais de mouillage forcé. Du point de vue conception, aucune amélioration n'est nécessaire pour le moment. Cependant, l'interfaçage doit être amélioré pour éviter le dépassement de la force maximum fixée par l'utilisateur. L'application du traitement d'image doit être elle aussi optimisée.

## **VI. Conclusion**

Le module de compression de la chaîne de mesure Kawabata n'est pas adéquat et présente plusieurs inconvénients pour l'étude du mouillage forcé d'une goutte de liquide sur les surfaces textiles. Ainsi, un dispositif expérimental a été pensé et développé selon un cahier des charges bien spécifique. Nous avons aussi développé et automatisé sa partie interface pour faciliter l'étude. Ce dispositif offre de nombreuses possibilités pour l'étude du mouillage d'une surface textile. En effet, grâce à ce système, nous pourrions exercer une force de compression variant entre 0 N et 5 N avec une précision de 0,002 N. La vitesse de compression peut varier de  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . Nous pourrions également observer le dessous du textile afin de détecter la pénétration du fluide, étudier l'influence de la vitesse de compression, déterminer les pressions critiques de transition de mouillage. De plus, nous pourrions aussi étudier l'influence de la compression de la goutte pendant une durée déterminée.

Cependant, la partie interface n'est pas encore optimale et possède certaines limites. En effet, il s'avère que notre algorithme autorise un dépassement de la force fixée par l'utilisateur. Ce dépassement est proportionnel à la vitesse de compression, d'où l'obligation de travailler avec de faibles vitesses. En plus, la synchronisation de fréquence d'enregistrement entre le capteur de force et la platine motorisée n'est pas tout à fait au point. Du point de vue optique, une amélioration du système d'éclairage est encore nécessaire ainsi que du système de capture d'image afin d'améliorer la qualité des images et vidéos. Ceci permettrait d'affiner et améliorer l'automatisation du processus de détermination de l'angle de contact.

---

# **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

---

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans un projet global d'étude du comportement au mouillage de structures textiles a priori hydrophobes.

La littérature concernant les matériaux hydrophobes et super-hydrophobes est extrêmement abondante (chapitre I). Elle traite à la fois de matériaux rencontrés dans la nature mais aussi de matériaux modèles élaborés de manière à imiter les phénomènes naturels dans lesquels la combinaison de deux échelles de rugosité joue un rôle très important. Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur de telles surfaces, elle peut se présenter sous différentes configurations. Les deux modèles les plus simples concernent l'état Wenzel et l'état Cassie-Baxter. Entre les deux, il existe toute une gamme de situations intermédiaires qui dépendent des paramètres géométriques de la rugosité. L'application d'une contrainte externe à la goutte peut entraîner l'apparition de transitions de mouillage faisant passer par exemple de l'état Cassie-Baxter à un état Wenzel puis éventuellement à un état dit « Cassie imprégnation », ces trois états correspondant à trois minima locaux d'énergie.

Contrairement aux surfaces modèles qui font généralement intervenir des plots régulièrement espacés, une surface textile est plus complexe. Elle se présente comme une structure enchevêtrée multi-échelle avec une mobilité relative des différents éléments constitutifs. De plus, elle est souvent pileuse et anisotrope. Nous avons utilisé dans ce travail différents types de surfaces textiles (chapitre II):

- des tissus avec différentes armures et différentes structures de fils constitutifs
- des tissus floqués et des velours : les poils sont autant de plots, mais des plots déformables et non pas rigides
- des non-tissés

Toutes ces surfaces ont subi au préalable un traitement destiné à les rendre hydrophobes. Elles offrent une gamme assez large de structures fibreuses ce qui était recherché pour arriver à cerner le problème du mouillage sous contrainte.

Nous avons considéré non seulement le mouillage spontané mais aussi le mouillage forcé par l'application d'une contrainte extérieure. L'expérience fondamentale utilisée pour mettre en évidence la robustesse de l'hydrophobicité consiste en l'écrasement, au moyen d'un palpeur, d'une goutte d'eau déposée sur la surface. La comparaison des angles de contact avant et après compression permet de dégager des informations sur les transitions de mouillage.

L'étude du mouillage spontané a montré que la structure de tissu floqué est la plus favorable pour qu'une goutte d'eau soit à l'état Cassie-Baxter. La faible texturation du tissu, quant à elle, ne permet au mieux qu'un état intermédiaire entre Cassie-Baxter et Wenzel. Cependant, la pilosité a un impact important surtout sur le mouillage dynamique (chapitre III).

L'analyse de l'écrasement d'une goutte sur le textile a révélé que, sous faible contrainte, le liquide s'étale en pénétrant très peu la surface textile. Cet étalement peut avoir un sens privilégié dû à l'anisotropie du textile comme dans le cas du tissu à cause de son armure. Néanmoins, sous forte compression, le liquide finit par pénétrer la surface textile, de façon hétérogène. Aucune structure textile parmi nos échantillons n'a résisté à une compression de 10 kPa, la goutte est à chaque fois passée à un état Cassie-imprégné. Certains paramètres, appropriés à chaque structure textile, semblent être importants et majeurs pour améliorer cette robustesse. Par exemple, pour un tissu, une armure plus compacte et/ou une pilosité plus faible augmente cette résistance. Dans le cas d'un tissu floqué, le diamètre et la densité des poils jouent un rôle primordial. D'une façon générale et quelle que soit la structure textile, une nano rugosité très prononcée développe cette résistance.

Les essais de mouillage forcé ont été réalisés sur le module de compression de la chaîne de mesure Kawabata. Ce module présentait plusieurs inconvénients pour pouvoir réaliser une étude de mouillage forcé d'une surface textile plus précise et plus complète. L'un des objectifs de la thèse était donc la mise au point d'un nouveau dispositif expérimental (chapitre IV). Celui-ci a été conçu et développé selon un cahier des charges bien spécifique. La partie pilotage et traitement de données a aussi été réalisée. Ce nouveau dispositif permet de contrôler la vitesse de compression, la force maximale à exercer sur le textile et la durée du maintien du palpeur à une position bien définie. Il permet en outre d'observer le dessous du textile tout au long de l'essai.

L'ensemble des résultats présentés ainsi que les différentes remarques soulevées au cours de ce travail permettent d'envisager diverses perspectives intéressantes, dont :

- **L'optimisation de l'interface de pilotage du nouveau dispositif** : l'algorithme développé pour l'acquisition des données autorise un dépassement (fonction de la vitesse choisie) de la force maximale fixée par l'utilisateur. Une optimisation de la fréquence d'enregistrement utilisée par le capteur de force et le contrôleur de la platine motorisée est requise pour une étude plus précise.



- **L'étude de la résistance au mouillage forcé en fonction des paramètres textiles** : le nouveau dispositif nous permettra de suivre plus finement l'évolution de la forme de la goutte au cours de la compression et d'en déduire la pression de Laplace correspondante. La pression critique de transition de mouillage pourra alors être déterminée et reliée aux paramètres géométriques de la surface textile. Notre dispositif autorise aussi d'étudier l'influence de la vitesse de compression de la goutte sur la résistance au mouillage forcé. Il permet également d'examiner le comportement de la goutte au cours du temps pour une position du palpeur donnée.
- **L'étude du cas de liquides non newtoniens**. La compétition entre les différents phénomènes (étalement, pénétration des rugosités, imprégnation du textile) sera probablement modifiée selon la vitesse de compression et selon les paramètres rhéologiques des fluides.

Enfin, ce travail a clairement mis en évidence que l'angle de contact spontané et l'hystérésis ne sont pas suffisants pour caractériser entièrement les propriétés hydrophobes du matériau puisque la robustesse est un paramètre important pour la plupart des applications et en particulier dans le domaine textile. Nous proposons d'introduire, en plus, un paramètre caractéristique de cette robustesse et nous proposons la pression caractéristique de transition de mouillage obtenue par un essai de compression.

---

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] H. Poincaré, *Capillarité* (Georges Carré, 1895).
- [2] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed. (Wiley-Interscience, 1997).
- [3] H. Bouasse, *Capillarité Phénomènes Superficiels* (Delagrave, Paris, 1924).
- [4] É. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamique physique* (EDP Sciences, 2001).
- [5] P. S. marquis de Laplace, *Traité de mécanique céleste* (Crapelet, 1805).
- [6] N. A. Patankar, *Langmuir* **20**, 7097 (2004).
- [7] S. Srinivasan, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, *Langmuir* **27**, 13582 (2011).
- [8] S. M. I. Saad, Z. Policova, E. J. Acosta, and a W. Neumann, *Langmuir* **26**, 14004 (2010).
- [9] A. K. Das and P. K. Das, *Chem. Eng. Sci.* **65**, 4027 (2010).
- [10] M.-W. Yang and S.-Y. Lin, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **220**, 199 (2003).
- [11] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, 2002).
- [12] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
- [13] J. P. Sargent, S. Tredwell, D. G. Dixon, A. L. Buxton, M. E. R. Shanahan, J. F. Padday, A. Pizzi, and B. H. Paxton, in *Handb. Adhes.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2005), pp. 579–620.
- [14] E. Bertrand, *Transitions de mouillage : rôle des interactions entre interfaces* (éditions Publibook, 2003).
- [15] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
- [16] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65 (1805).
- [17] C. W. Extrand, *J. Colloid Interface Sci.* **207**, 11 (1998).
- [18] C. W. Extrand and Y. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* **191**, 378 (1997).
- [19] C. W. Extrand and Y. Kumagai, *J. Colloid Interface Sci.* **170**, 515 (1995).
- [20] R. H. Dettre and R. E. Johnson, in *Contact Angle Wettability Adhes.* (American Chemical Society, 1964), pp. 136–144.
- [21] A. Nakajima, *NPG Asia Mater.* **3**, 49 (2011).
- [22] K. K. Varanasi, T. Deng, M. F. Hsu, and N. Bhate, in *Proc. IPACK 2009* (Amer Soc Mechanical Engineers, San Francisco, 2009), pp. 623–630.
- [23] M. Callies and D. Quéré, *Soft Matter* **1**, 55 (2005).
- [24] R. Saraf, H. J. Lee, S. Michielsen, J. Owens, C. Willis, C. Stone, and E. Wilusz, *J. Mater. Sci.* **46**, 5751 (2011).

- 
- [25] C. G. L. Furmidge, *J. Colloid Sci.* **17**, 309 (1962).
- [26] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 556 (2004).
- [27] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 566 (2004).
- [28] A. I. ElSherbini and A. M. Jacobi, *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 841 (2006).
- [29] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988 (1936).
- [30] A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).
- [31] R. E. Johnson and R. H. Dettre, in *Contact Angle Wettability Adhes.* (American Chemical Society, 1964), pp. 112–135.
- [32] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **206**, 41 (2002).
- [33] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré, *Europhys. Lett. EPL* **47**, 220 (1999).
- [34] S. Herminghaus, *Europhys. Lett. EPL* **52**, 165 (2000).
- [35] A. Marmur, *Langmuir* **19**, 8343 (2003).
- [36] W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, *J. Colloid Interface Sci.* **339**, 208 (2009).
- [37] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, R. Pogreb, and Z. Barkay, *Langmuir* **23**, 4378 (2007).
- [38] A. Lafuma and D. Quéré, *Nat Mater* **2**, 457 (2003).
- [39] D. Quéré, A. Lafuma, and J. Bico, *Nanotechnology* **14**, 1109 (2003).
- [40] H. J. Lee and S. Michielsen, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 253 (2007).
- [41] S. Wang and L. Jiang, *Adv. Mater.* **19**, 3423 (2007).
- [42] B. Bhushan and Y. C. Jung, *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1 (2011).
- [43] L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir* **22**, 2966 (2006).
- [44] B. Bhushan, *Langmuir* **28**, 1698 (2012).
- [45] W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Öner, J. Youngblood, and T. J. McCarthy, *Langmuir* **15**, 3395 (1999).
- [46] D. Öner and T. J. McCarthy, *Langmuir* **16**, 7777 (2000).
- [47] T. Sun, L. Feng, X. Gao, and L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **38**, 644 (2005).
- [48] A. Marmur, *Langmuir* **20**, 3517 (2004).
- [49] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **161**, 124 (2010).
- [50] B. Bhushan, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 1445 (2009).
-

- [51] K. Liu and L. Jiang, *Nano Today* **6**, 155 (2011).
- [52] Y. Liu and C.-H. Choi, *Colloid Polym. Sci.* **291**, 437 (2013).
- [53] A. Otten and S. Herminghaus, *Langmuir* **20**, 2405 (2004).
- [54] Y. Su, B. Ji, Y. Huang, and K. Hwang, *Langmuir* **26**, 18926 (2010).
- [55] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, and F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.* **402**, 1 (2013).
- [56] C. W. Extrand, *Langmuir* **27**, 6920 (2011).
- [57] C. Dorrer and J. Rühe, *Soft Matter* **5**, 51 (2008).
- [58] M. A. Samaha, H. V. Tafreshi, and M. Gad-el-Hak, *Comptes Rendus Mécanique* **340**, 18 (2012).
- [59] Z. Guo, W. Liu, and B.-L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* **353**, 335 (2011).
- [60] Y. Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott, *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 80 (2011).
- [61] A. Razmjou, E. Arifin, G. Dong, J. Mansouri, and V. Chen, *J. Membr. Sci.* **415–416**, 850 (2012).
- [62] J. Feng, M. T. Tuominen, and J. P. Rothstein, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3715 (2011).
- [63] X. Yao, Y. Song, and L. Jiang, *Adv. Mater.* **23**, 719 (2011).
- [64] J. Groten and J. Rühe, *Langmuir* **29**, 3765 (2013).
- [65] B. Bhushan, Y. C. Jung, A. Niemietz, and K. Koch, *Langmuir* **25**, 1659 (2009).
- [66] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, *Soft Matter* **4**, 224 (2008).
- [67] B. He, J. Lee, and N. A. Patankar, *Colloids Surf. A* **248**, 101 (2004).
- [68] H. A. Schuyten, J. D. Reid, J. W. Weaver, and J. G. Frick, *Text. Res. J.* **18**, 396 (1948).
- [69] H. A. Schuyten, J. D. Reid, J. W. Weaver, and J. G. Frick, *Text. Res. J.* **18**, 490 (1948).
- [70] S. Michielsens and H. J. Lee, *Langmuir* **23**, 6004 (2007).
- [71] L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir* **22**, 5998 (2006).
- [72] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, and J. H. Xin, *J. Mater. Chem.* **17**, 1071 (2007).
- [73] H. F. Hoefnagels, D. Wu, G. de With, and W. Ming, *Langmuir* **23**, 13158 (2007).
- [74] B. Leng, Z. Shao, G. de With, and W. Ming, *Langmuir* **25**, 2456 (2009).
- [75] T. Wang, X. Hu, and S. Dong, *Chem Commun* 1849 (2007).
- [76] C. Su and J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4220 (2010).

- [77] Y. Zhao, Y. Tang, X. Wang, and T. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 6736 (2010).
- [78] Y. Zhao, Z. Xu, X. Wang, and T. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **286**, 364 (2013).
- [79] D. Caschera, B. Cortese, A. Mezzi, M. Brucale, G. M. Ingo, G. Gigli, and G. Padeletti, *Langmuir* **29**, 2775 (2013).
- [80] J. Zimmermann, F. A. Reifler, G. Fortunato, L.-C. Gerhardt, and S. Seeger, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3662 (2008).
- [81] S. A. Brewer and C. R. Willis, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6450 (2008).
- [82] M. Ma, M. Gupta, Z. Li, L. Zhai, K. K. Gleason, R. E. Cohen, M. F. Rubner, and G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* **19**, 255 (2007).
- [83] W. Cui, X. Li, S. Zhou, and J. Weng, *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 731 (2008).
- [84] B. Shin, K.-R. Lee, M.-W. Moon, and H.-Y. Kim, *Soft Matter* **8**, 1817 (2012).
- [85] A. Rawal and H. Saraswat, *Mater. Lett.* **84**, 85 (2012).
- [86] G. Whyman and E. Bormashenko, *J. Adhes. Sci. Technol.* **26**, 207 (2012).
- [87] N. A. Patankar, *Langmuir* **26**, 8941 (2010).
- [88] N. A. Patankar, *Langmuir* **19**, 1249 (2003).
- [89] J. B. Boreyko, C. H. Baker, C. R. Poley, and C.-H. Chen, *Langmuir* **27**, 7502 (2011).
- [90] E. Bormashenko, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 4695 (2010).
- [91] P. Brunet, F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier, and R. Boukherroub, *Langmuir* **24**, 11203 (2008).
- [92] C. Dorrer and J. Rühe, *Langmuir* **23**, 3820 (2007).
- [93] H. Kusumaatmaja, M. L. Blow, A. Dupuis, and J. M. Yeomans, *EPL Europhys. Lett.* **81**, 36003 (2008).
- [94] D. Bartolo, F. Bouamrène, É Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet, *Europhys. Lett. EPL* **74**, 299 (2006).
- [95] Q.-S. Zheng, Y. Yu, and Z.-H. Zhao, *Langmuir* **21**, 12207 (2005).
- [96] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, *Langmuir* **23**, 6501 (2007).
- [97] M. Sbragaglia, A. M. Peters, C. Pirat, B. M. Borkent, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, and D. Lohse, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156001 (2007).
- [98] W. Xu, R. Leeladhar, Y. T. Kang, and C.-H. Choi, *Langmuir* **29**, 6032 (2013).
- [99] Y.-S. Yu, Z. Wang, and Y.-P. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.* **365**, 254 (2012).
- [100] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, *EPL Europhys. Lett.* **81**, 26006 (2008).
- [101] S. Moulinet and D. Bartolo, *Eur. Phys. J. E Soft Matter* **24**, 251 (2007).

- [102] C. Luo, M. Xiang, X. Liu, and H. Wang, *Microfluid. Nanofluidics* **10**, 831 (2010).
- [103] T. Furuta, T. Isobe, M. Sakai, S. Matsushita, and A. Nakajima, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 2378 (2012).
- [104] Y. C. Jung and B. Bhushan, *Scr. Mater.* **57**, 1057 (2007).
- [105] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Langmuir* **18**, 5818 (2002).
- [106] H.-M. Kwon, A. T. Paxson, K. K. Varanasi, and N. A. Patankar, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036102 (2011).
- [107] H. Kim, C. Lee, M. H. Kim, and J. Kim, *Langmuir* **28**, 11250 (2012).
- [108] Y. Liu and G. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **388**, 235 (2012).
- [109] P. Tsai, S. Pacheco, C. Pirat, L. Lefferts, and D. Lohse, *Langmuir* **25**, 12293 (2009).
- [110] D. Hee Kwon and S. Joon Lee, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 171601 (2012).
- [111] P. S. Brown, A. Berson, E. L. Talbot, T. J. Wood, W. C. E. Schofield, C. D. Bain, and J. P. S. Badyal, *Langmuir* **27**, 13897 (2011).
- [112] Y. C. Jung and B. Bhushan, *Langmuir* **24**, 6262 (2008).
- [113] C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet, *Europhys. Lett. EPL* **71**, 104 (2005).
- [114] Y. P. Li, W. Shi, S. Y. Li, and M. K. Lei, *Surf. Coat. Technol.* **213**, 139 (2012).
- [115] A. K. Gnanappa, D. P. Papageorgiou, E. Gogolides, A. Tserepi, A. G. Papathanasiou, and A. G. Boudouvis, *Plasma Process. Polym.* **9**, 304 (2012).
- [116] E. Bormashenko, R. Pogreb, T. Stein, G. Whyman, M. Erlich, A. Musin, V. Machavariani, and D. Aurbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4056 (2008).
- [117] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich, *Langmuir* **23**, 12217 (2007).
- [118] F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier, R. Blossey, and R. Boukherroub, *Langmuir* **25**, 6551 (2009).
- [119] B. S. Kim, S. Shin, S. J. Shin, K. M. Kim, and H. H. Cho, *Langmuir* **27**, 10148 (2011).
- [120] M. Nosonovsky and B. Bhushan, *Ultramicroscopy* **107**, 969 (2007).
- [121] M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen, and D. Quéré, *Europhys. Lett. EPL* **74**, 306 (2006).
- [122] B. Bhushan and Y. Chae Jung, *Ultramicroscopy* **107**, 1033 (2007).
- [123] G. Carbone and L. Mangialardi, *Eur. Phys. J. E* **16**, 67 (2005).
- [124] Y. C. Jung and B. Bhushan, *Langmuir* **25**, 9208 (2009).
- [125] X. Zhou, Z. Zhang, X. Xu, X. Men, and X. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **276**, 571 (2013).



- [126] C. W. Extrand and S. I. Moon, *Langmuir* **26**, 17090 (2010).
- [127] M. BOUTEAU, Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes, Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [128] K. M. Smyth, Wetting Hysteresis and Droplet Roll off Behavior on Superhydrophobic Surfaces, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [129] H. J. Lee, C. R. Willis, and C. A. Stone, *J. Mater. Sci.* **46**, 3907 (2011).
- [130] RUSTE Jacky, Tech. Ing. Tech. Anal. Par Imag. **base documentaire : TIB387DUO**, (2013).
- [131] J. Peyre, Création de surfaces antibiofilms par greffage covalent de peptides et enzymes antibactériens sur les surfaces de cuivre et de titane, Paris 6, 2012.
- [132] A. Outahyon, Influences de Paramètres D'usinage et de Stockage Sur Les Propriétés Fonctionnelles Des Surfaces de Bois de Douglas, Arts et Métiers ParisTech, 2008.
- [133] A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, and P. Hoffmann, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **286**, 92 (2006).
- [134] RIVOAL Jean-Claude and FRÉTIGNY Christian, Tech. Ing. Mes. Tridimensionnelles États Surf. **base documentaire : TIB409DUO**, (2005).
- [135] DEFRANOUX Christophe, PIEL Jean-Philippe, BERNOUX Frank, BOHER Pierre, STEHLÉ Jean-Louis, LECAT Jean-Hervé, and CASTELLON Bernard, Tech. Ing. Métrologie Opt. Photonique **base documentaire : TIB143DUO**, (2003).

---

# **ANNEXES**

---

## A.I. Quelques rappels sur la microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de l'AFM est basé sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe sonde de très petite dimension (rayon de courbure  $\sim 10$  nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont des interactions de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsion électrostatique des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm), auxquelles peuvent se rajouter d'autres types d'interactions comme par exemple des forces électrostatiques, capillaires, ou d'adhésion moléculaire.

D'un point de vue expérimental, la pointe est solidaire d'un micro levier (appelé aussi cantilever) et est approchée au voisinage de la surface. Les déflexions du levier induites par les forces s'exerçant entre la pointe et la surface sont détectées par la mesure du déplacement d'un spot laser sur un photodétecteur (Figure A-1). Le détecteur est une photodiode à quatre quadrants qui permet une détection des déplacements verticaux (perpendiculaire à la surface) et latéraux (torsion) du micro levier. La pointe (ou l'échantillon, selon les montages expérimentaux) est déplacée à l'aide d'un système de céramiques piézoélectriques qui permet d'ajuster la distance entre la pointe et la surface (hauteur Z) et de positionner la pointe dans un plan (X, Y) parallèle à la surface.

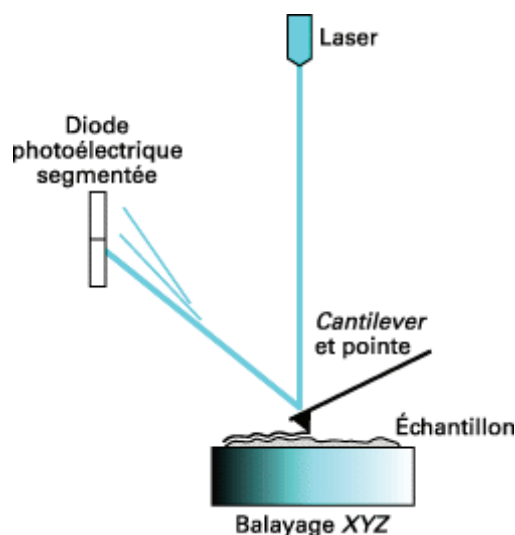


Figure A-1 : Schéma de principe d'un AFM [134]

Différents modes de mesure peuvent être utilisés. En mode contact, la pointe est amenée au contact de la surface et est balayée en maintenant une déflexion constante du levier. Les images de la topographie de surface sont obtenues en enregistrant les déplacements verticaux de la pointe (Z) en fonction de sa position (X, Y) sur la surface. En mode oscillant, le levier est mis en oscillation au voisinage de sa fréquence de vibration propre. La topographie de la

surface est obtenue en mesurant les variations d'amplitude ou de fréquence de l'oscillation lors du balayage de la pointe sur la surface. On distingue un mode "contact intermittent" où "Tapping mode<sup>TM</sup>" pour lequel l'amplitude de l'oscillation est ajustée de façon à réaliser un contact pointe-surface intermittent, et un mode "non contact vibrant" où l'on sonde les forces d'interaction de Van der Waals à longue portée. Les modes oscillants sont des modes qui permettent d'éviter ou de limiter le contact pointe - surface et donc un endommagement et/ou une modification des surfaces.

## A.II. Quelques rappels sur la spectroscopie de photoélectrons X

La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique spectroscopique performante pour la caractérisation chimique des surfaces. Cette technique nécessite un vide ultra-élevé et repose sur la détermination précise de l'énergie des niveaux électroniques d'un atome par la détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X (Figure A-2).

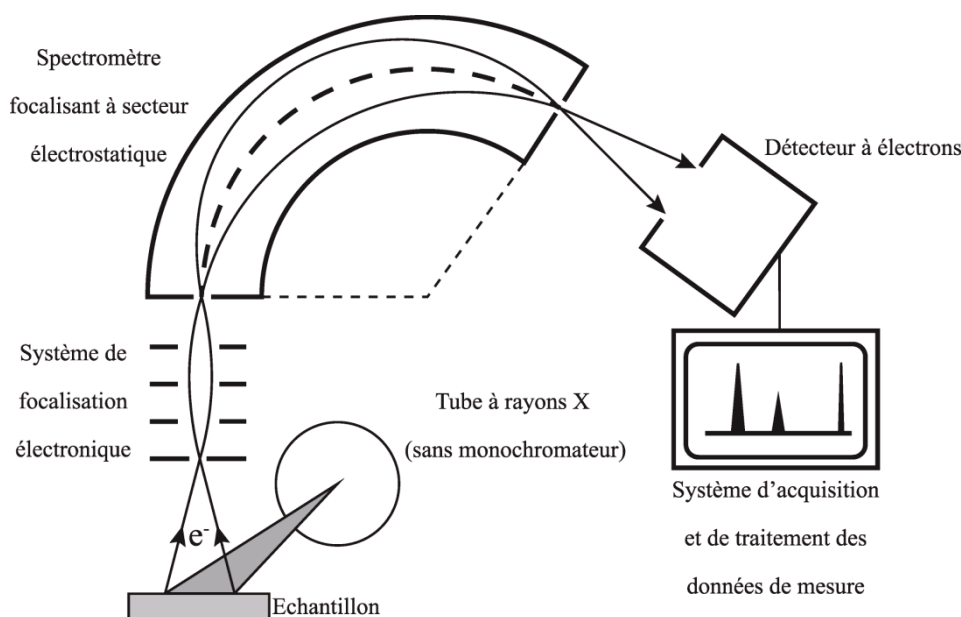


Figure A-2 : Schéma de principe de l'XPS

La mesure des énergies cinétiques des électrons émis par effet photoélectrique permet d'accéder aux énergies de liaison qui peut être calculé grâce à la formule (A-1). Cette énergie dépend de la nature et de l'environnement chimique de l'atome dans un matériau.

$$h\nu = E_{cin} + E_{liaison} \quad (A-1)$$

avec  $h\nu$  : énergie du faisceau X,  $E_{cin}$  : énergie cinétique de l'électron émis et  $E_{liaison}$  : l'énergie de liaison de l'électron caractéristique de l'élément analysé.

Un détecteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité et ainsi l'enregistrement d'un spectre global. Des analyses semi-quantitatives de pourcentages atomiques peuvent être ensuite extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur et la surface des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie, en vue de connaître les liaisons chimiques de l'atome.

### A.III. Quelques rappels sur l'ellipsométrie laser à annulation

L'ellipsométrie est une technique optique, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une onde polarisée suite à sa réflexion en incidence oblique sur un échantillon. Elle permet la mesure de couches d'épaisseurs allant de quelques angströms à plusieurs dizaines de micromètres.

La surface de l'échantillon est éclairée par une onde lumineuse plane : une partie de l'onde est absorbée par la surface et l'autre partie est réfléchiée par cette surface. Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente peut être décomposé en un champ électrique parallèle au plan d'incidence ( $\vec{E}_{pi}$ ) et un autre perpendiculaire au plan d'incidence ( $\vec{E}_{si}$ ). La réflexion sur la surface de l'échantillon introduit une modification du champ électrique qui devient  $\vec{E}_r$  (Figure A-3).

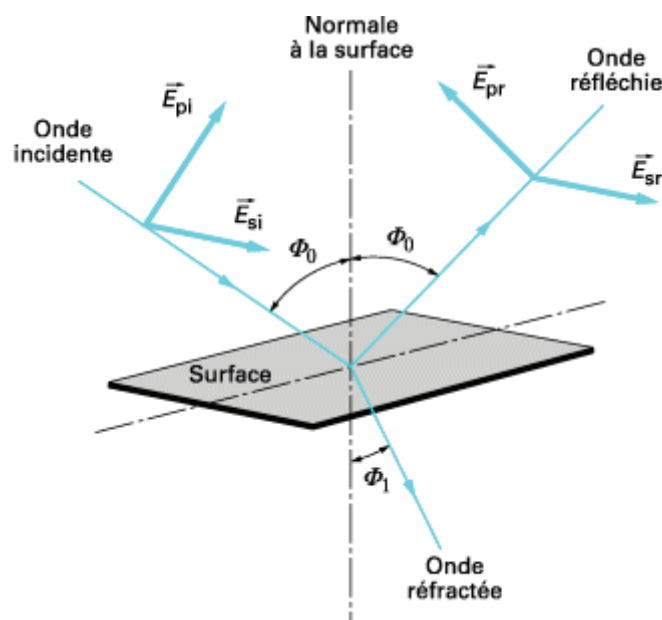


Figure A-3 : Réflexion des axes de polarisation à la surface [135]

On peut alors définir un coefficient de réflexion  $r_p$  pour la composante parallèle au plan d'incidence de  $\vec{E}_r$  et un autre coefficient de réflexion  $r_s$  pour la composante perpendiculaire au plan d'incidence de  $\vec{E}_r$ .

$$r_p = \left| \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \right| e^{i\delta p} \quad (\text{A-2})$$

$$r_s = \left| \frac{E_{sr}}{E_{si}} \right| e^{i\delta s} \quad (\text{A-3})$$

En pratique, on mesure le rapport de ces deux rapports qui s'écrit comme suit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (\text{A-4})$$

avec  $\tan \Psi$  représente le rapport de la modification apportée à l'amplitude, due à la réflexion, et  $\Delta$  est la différence de phase introduite par la réflexion.

Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, qui est l'outil le plus simple, mais ne permet l'identification que de deux paramètres (par exemple l'indice  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$ ), de l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre et permet d'interpréter des structures complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité, etc. Plusieurs techniques de mesure de polarisation par réflexion existent.

Dans le cas d'un ellipsomètre à annulation tel que celui que nous avons utilisé, le montage optique est constitué d'une source monochromatique, d'un polariseur, d'un compensateur, d'un analyseur et d'un détecteur (Figure A-4).

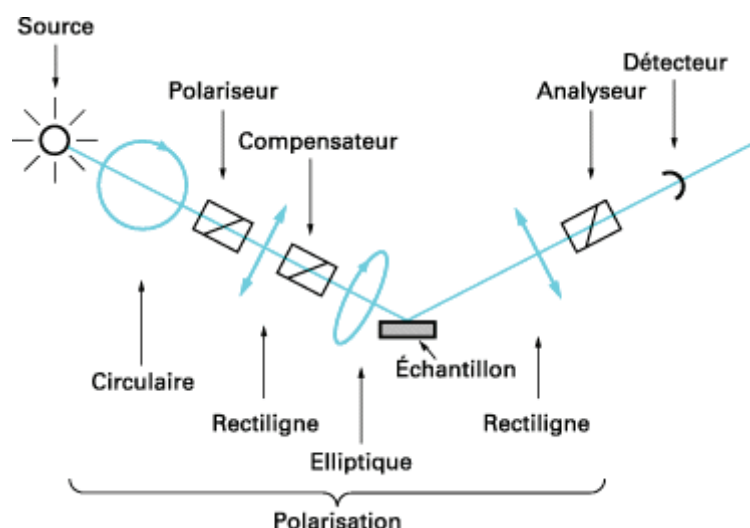


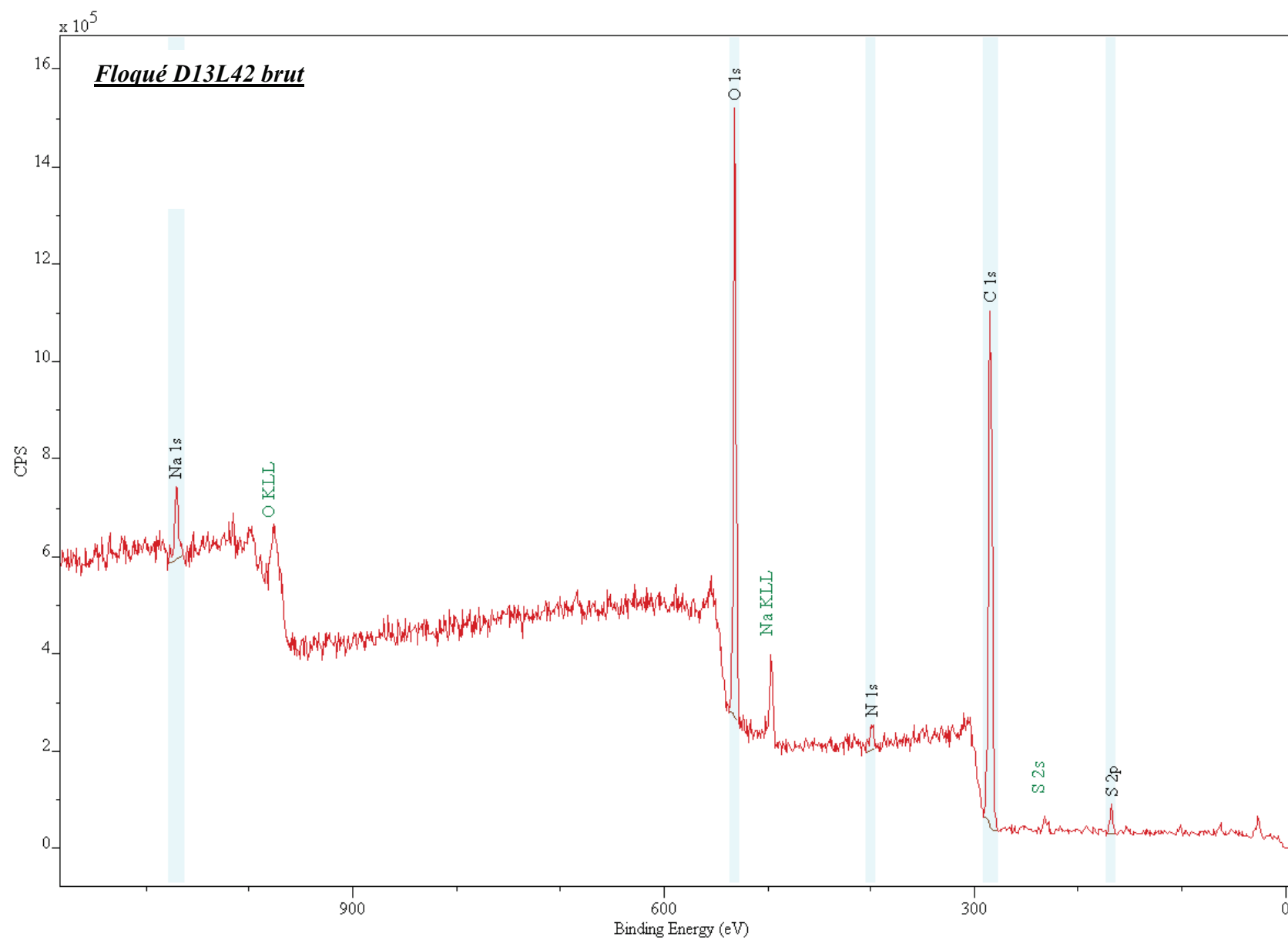
Figure A-4 : Schéma de principe de l'ellipsomètre à annulation [135]

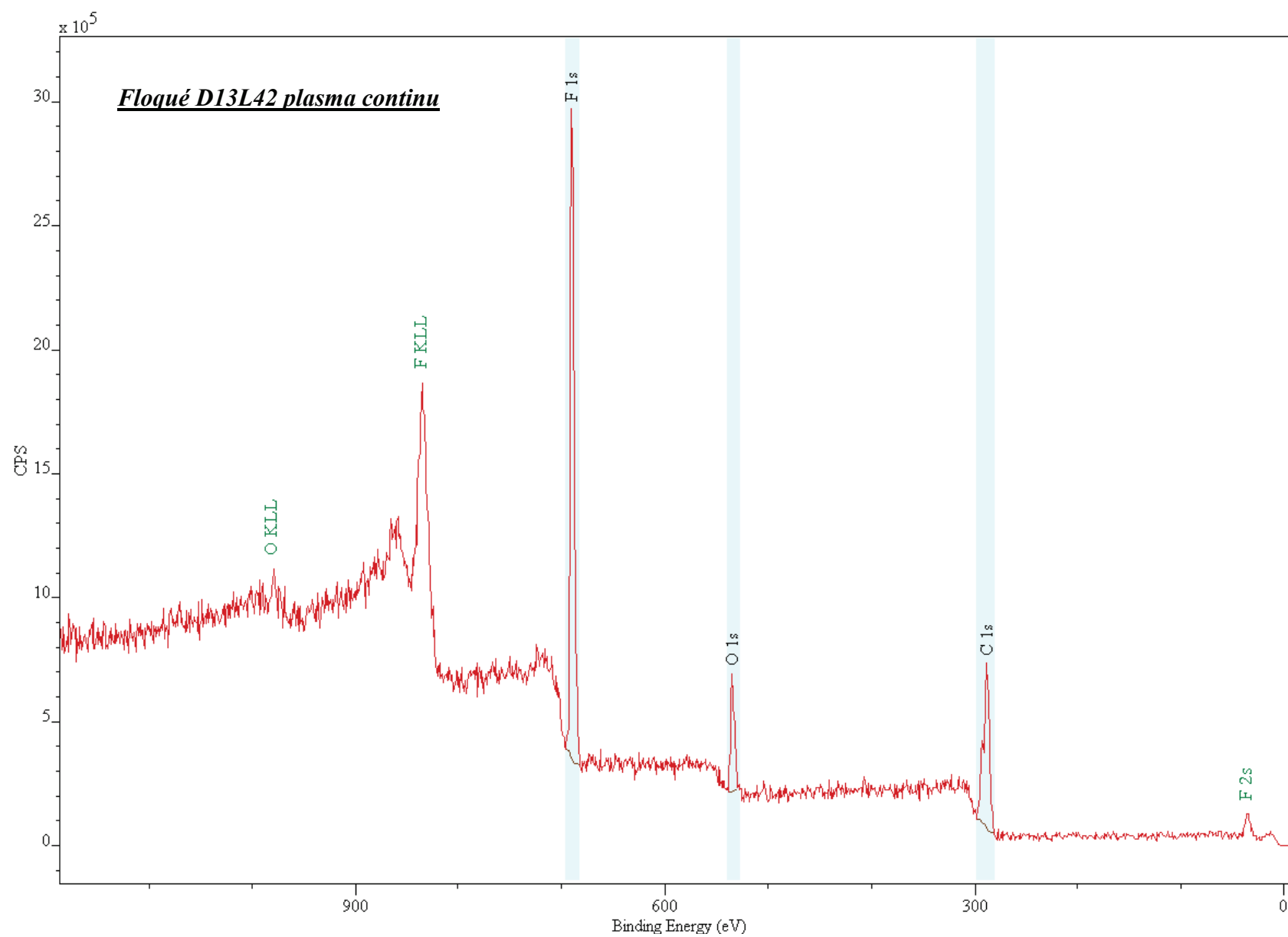
La polarisation, linéaire après le polariseur, est transformée en polarisation elliptique par le compensateur. Ce dernier est orienté de manière à obtenir une polarisation linéaire après la réflexion sur l'échantillon. L'analyseur est ensuite orienté de manière à être croisé avec la polarisation linéaire ainsi obtenue, ce qui conduit à l'extinction du faisceau et ainsi à la détermination des angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\Psi$ .

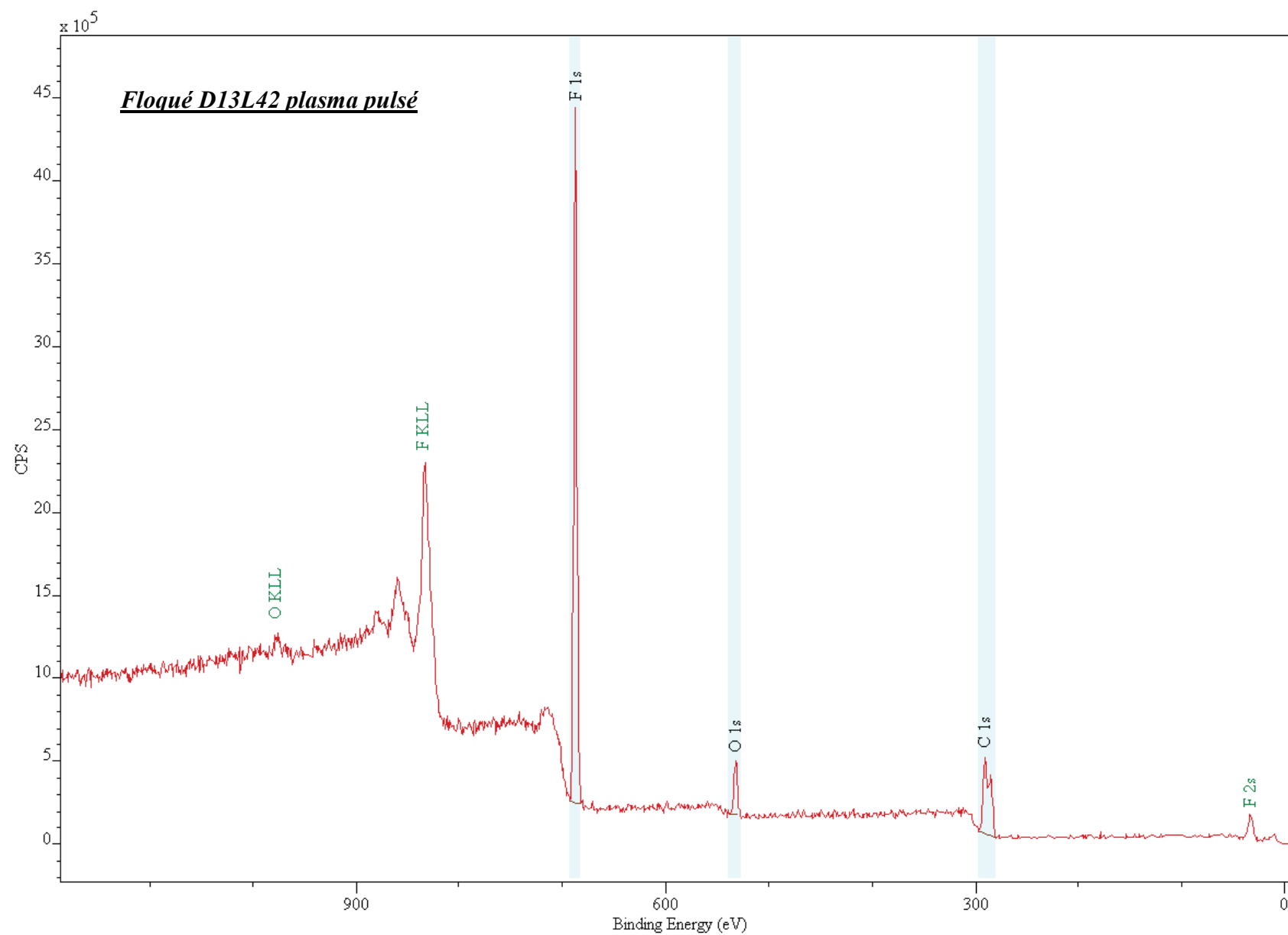
#### A.IV. Spectres XPS

Les spectres suivants sont respectivement les spectres XPS du Floqué D13L42 à l'état brut, après un traitement plasma continu et après un traitement plasma pulsé.





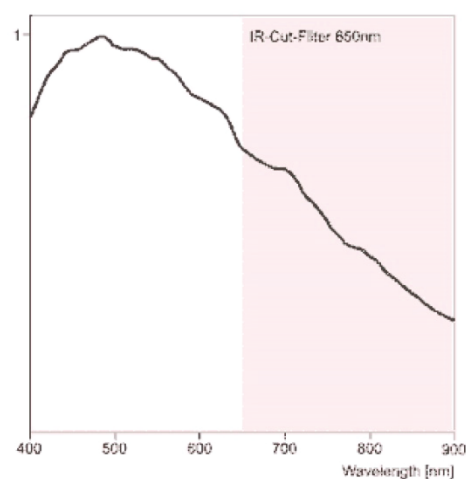
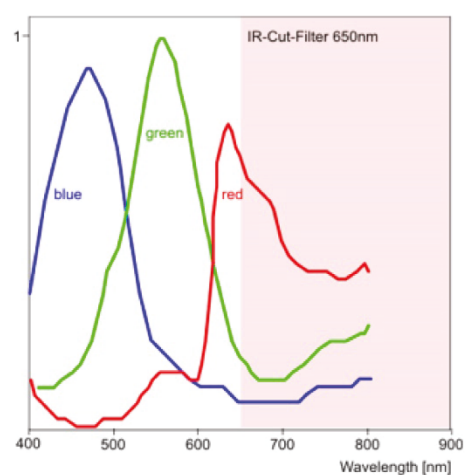


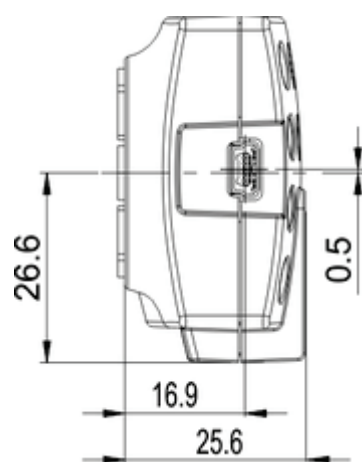


## A.V. Caractéristiques de la caméra

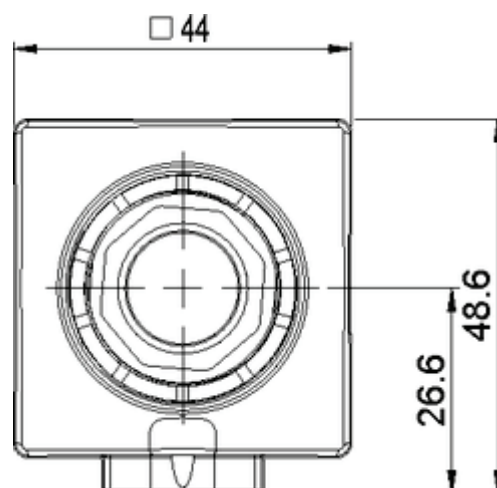
### Aperçu des fonctions

Interface	USB
Raccord de l'objectif	C-Mount CS-Mount
Technologie de capteur	CMOS (Aptina)
Désignation du modèle - Couleur	UI-1485LE-C
Désignation du modèle - Mono	UI-1485LE-M
Résolution (h x v)	2560 x 1920
Profondeur des couleurs	8bit (12bit ADC)
Catégorie de résolution/classe de pixels	5 Megapixel
Format de capteur optique	1/2"
Système d'obturateur	Rolling Shutter + Global Start
Fréquence d'images max. en mode Freerun	6 fps
Temps d'exposition en mode Freerun	75µs-2745ms
Temps d'exposition en mode Trigger	75µs-2745ms
Mode AOI	horizontal + vertical
Mode Binning	horizontal + vertical
Mode Subsampling	horizontal + vertical
E/S - Strobe	-
E/S - Trigger	-
E/S - RS-232	-
E/S - GPIO	-
E/S - I2C	-
HDR (High Dynamic Range)	-
Désignation du capteur (m/c)	MT9P031STM / MT9P031STC
Pas de pixel en µm	2.20
Surface optique	5.632 x 4.224 mm
Classes de protection	IP30
Dimensions H/l/Prof	44.00 mm, 44.00 mm, 25.40 mm
Poids	32.00 g
Alimentation en tension	USB

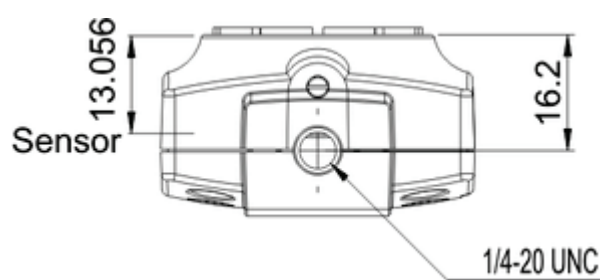




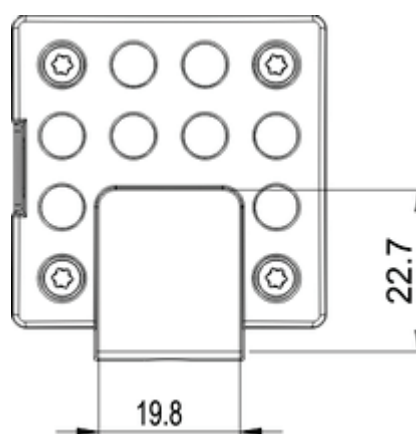
Vue de coté



Vue de face

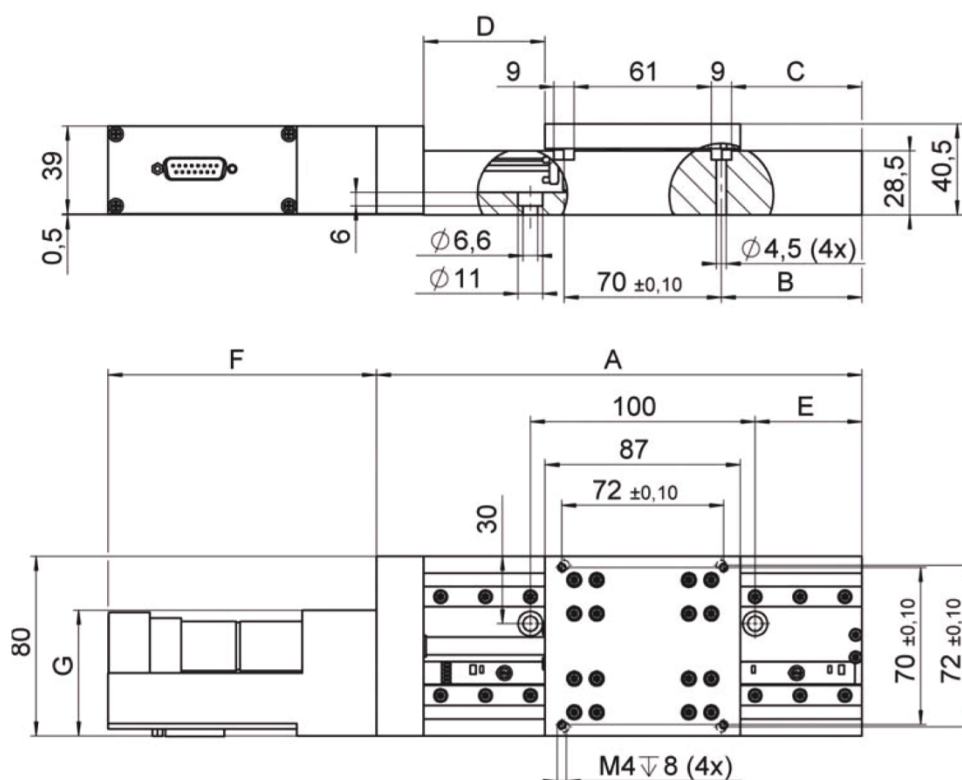


Vue de dessous



Vue de derrière

## A.VI. Caractéristiques de la platine motorisée



	M-403.1xx	M-403.2xx	M-403.4xx	M-403.6xx	M-403.8xx
A	141	166	216	266	316
B	25	37,5	62,5	87,5	112,5
C	20,5	33	58	83	108
D	16,5 ( $\pm 12,5$ )	29 ( $\pm 25$ )	54 ( $\pm 50$ )	79 ( $\pm 75$ )	104 ( $\pm 100$ )
E	10	22,5	47,5	72,5	97,5

	M-403.xPD	M-403.xDG	M-403.x2S
F	114	119,5	105,5
G	59,5	56	59,5

Model	M-404.xPD	M-404.xDG	M-404.x2S	M-403.xPD	M-403.xDG	M-403.x2S	Units
<b>Motion and positioning</b>							
Travel range	for all models: 25 / 50 / 100 / 150 / 200 mm (see Order Information)						
Integrated sensor	Rotary encoder	Rotary encoder	—	Rotary encoder	Rotary encoder	—	
Sensor resolution	4000	2000	—	4000	2000	—	Cts./rev.
Design resolution	0.25	0.012	0.16**	0.25	0.018	0.16**	µm
Min. incremental motion	0.25	0.1	0.2	0.25	0.2	0.2	µm
Backlash	0.5	2	2	6	10	6	µm
Unidirectional repeatability	0.5	1	1	1	1	1	µm
Pitch***	±75	±75	±75	±200	±200	±200	µrad
Yaw***	±75	±75	±75	±200	±200	±200	µrad
Max. velocity	50	1.5	3	10*	2.5	3	mm/s
Origin repeatability	1	1	1	1	1	1	µm
<b>Mechanical properties</b>							
Spindle	Recirculating ballscrew	Recirculating ballscrew	Recirculating ballscrew	Leadscrew	Leadscrew	Leadscrew	
Spindle pitch	1	1	1	1	1	1	mm
Gear ratio	—	42.92063:1	—	—	28.44444:1	—	
Motor resolution**	—	—	6400**	—	—	6400**	steps/rev.
Stiffness in motion direction	3500	3500	3500	3500	3500	3500	N/µm
Max. load	200	200	200	200	200	200	N
Max. push/pull force	100	100	100	50	50	50	N
Max. lateral force	100	100	100	100	100	100	N
<b>Drive properties</b>							
Motor type	ActiveDrive™ DC Motor	DC-motor, gearhead	2-phase stepper motor**	ActiveDrive™ DC Motor	DC-motor, gearhead	2-phase stepper motor**	
Operating voltage	24	0–12	24	24	0–12	24	V
Electrical power	26	2.5	4.8	26	2.5	4.8	W
Torque	50	3	200	50	3	200	Ncm
Limit and reference switches	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	Hall-effect	
<b>Miscellaneous</b>							
Operating temperature range	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	-20 to +65	°C
Material	for all models: Aluminum (black anodized)						
Mass (depends on dimensions/travel range)	1.7 / 1.8 / 2.1 / 2.2 / 2.5 kg						
Recommended controller/driver	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-663 (single-axis)	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-863 (single-axis) C-843 PCI board (up to 4 axes)	C-663 (single-axis)	

## A.VII. Caractéristiques du capteur de force



### FN3280 Capteur de Force à Butées Mécaniques

#### CARACTERISTIQUES

Valeurs typiques données à température 20±1° C

Paramètres	
Plage d'utilisation en température (PUT)	-20 à 80° C [-4 à 176° F]
Plage de compensation en température (PCT)	0 à 60° C [32 à 140° F]
Dérive du zéro dans la PCT	<0.5% E.M. / 50° C [100° F]
Dérive de sensibilité dans la PCT	<0.5% de la valeur lue / 50° C [100° F]
Etendue de mesure (E.M.)	0-1 à 0-5 N [0.2 à 1 lbf]
<b>Surcharge admissible</b>	
Sans altération des performances	40 à 100 x E.M. (voir tableau)
<b>Précision</b>	
Linéarité & hystérésis combinées	±0.1% E.M.

#### Caractéristiques électriques

Modèle	FN3280
Alimentation	10Vcc
Signal à l'E.M	±1.5mV/V typique
Décalage initial	±5% E.M.
Impédance d'entrée	300 à 400Ω
Impédance de sortie	300 à 400Ω
Isolation sous 50Vcc	≥100MΩ

#### ETENDUES DE MESURE

Etendues en N	1	2	5
Etendues en lbf	0.2	0.4	1
Raideur en N/m	2.5x10 <sup>3</sup>	2.75x10 <sup>3</sup>	1.25x10 <sup>4</sup>
Raideur en lbf/ft	1.7x10 <sup>2</sup>	1.9x10 <sup>2</sup>	8.6x10 <sup>2</sup>



## FN3280 Capteur de Force à Butées Mécaniques

### ENCOMBREMENT ET CABLAGES (METRIQUE ET IMPERIAL)

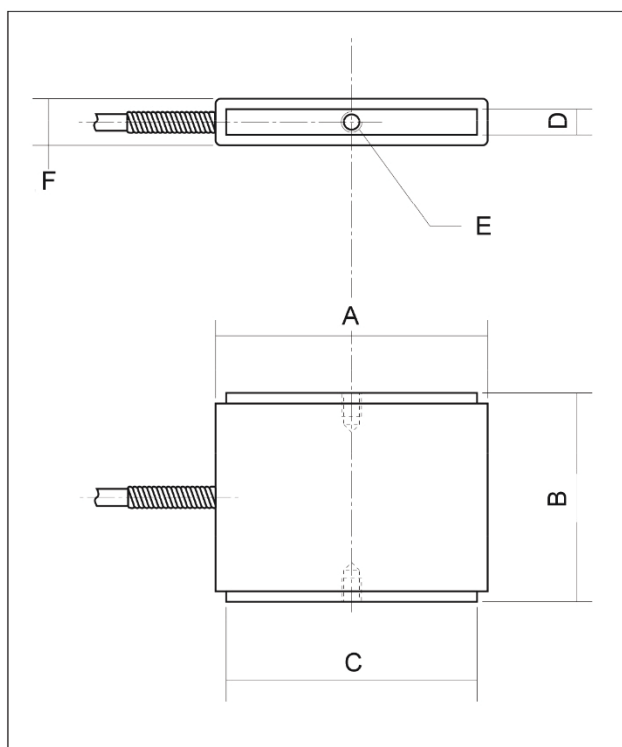
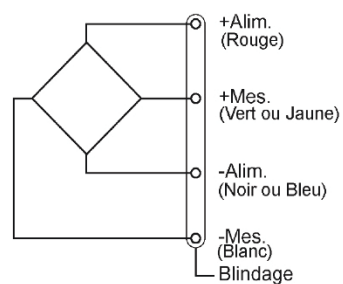


Schéma électrique



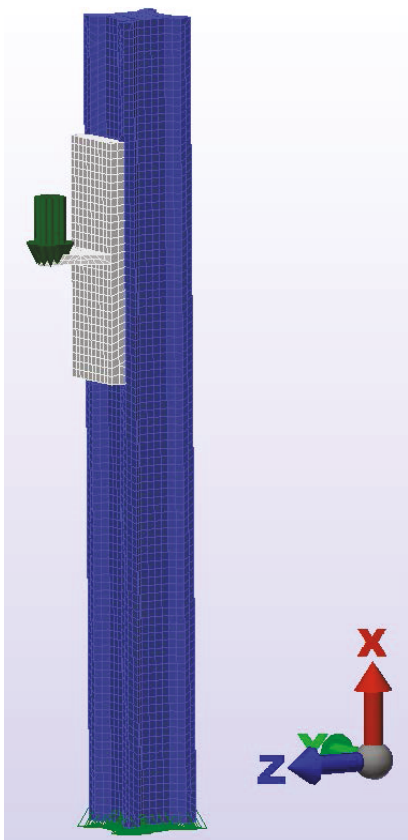
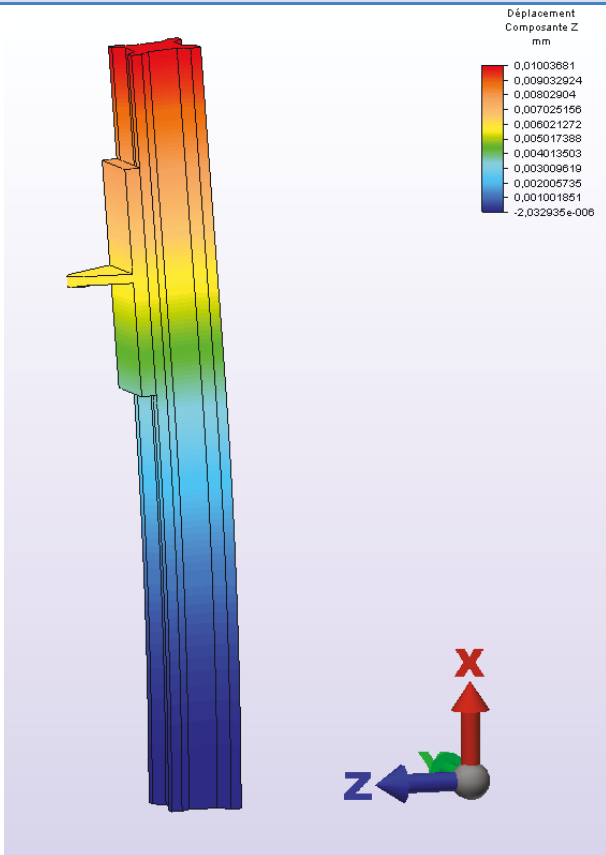
Dimensions en mm [inch]

Etendue en N [en lbf]	1 [0.2]	2 [0.4]	5 [1]
A	48 [1.89]		48 [1.89]
B	40 [1.57]		50 [1.57]
C	48 [1.89]		48 [1.89]
D	5 [0.20]		15 [0.59]
E (filetage)	M3 profondeur 6 [0.24]		M4 profondeur 6 [0.24]
F	9 [0.35]		19 [0.75]
Surcharge en N [en lbf]	100 [20]		200 [40]

### A.VIII. Calculs numériques du sous-ensemble vérin

Pour limiter la flexion du rail vertical, les pièces intermédiaires sont réalisées de façon à en limiter la masse. Elles sont en aluminium nuance 6061 ou 2017 et comportent de larges évidements. Les efforts en présence ici sont relativement faibles, des calculs numériques sur les pièces critiques ont toutefois été réalisés pour s'assurer que les déformations ne dépassent pas la limite indiquée par le cahier des charges. Les résultats montrent que le poids des pièces et l'effort presseur de 5 N provoquent des déplacements de 0,01 mm au plus. Ainsi, le cahier des charges est respecté pour ce point.

L'analyse est réalisée sous le logiciel Algor. Une nouvelle pièce, de résistance infinie et de poids nul est créée pour simuler le poids de l'ensemble piston, porte-piston, capteur, porte-capteur, platine motorisée, porte-platine.

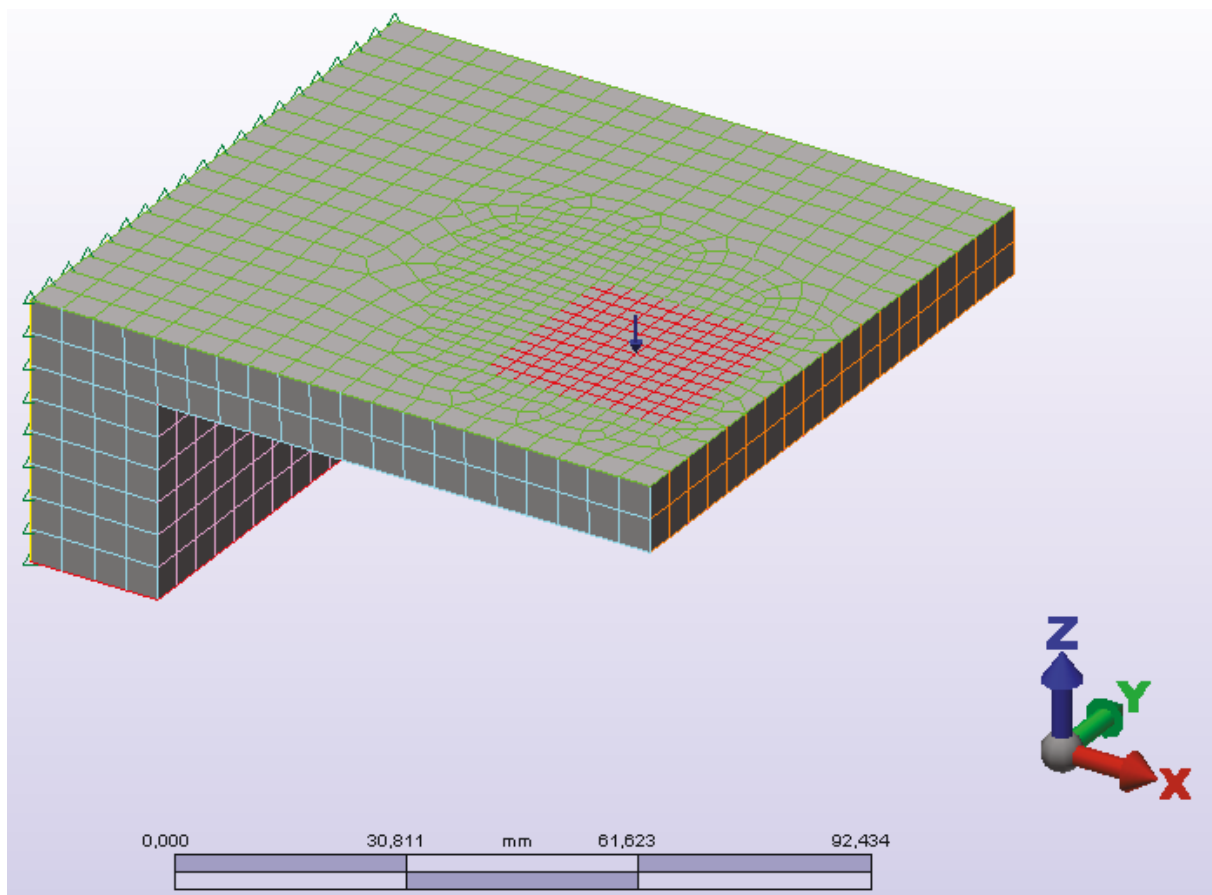
Données du test	Résultats
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Type d'élément : brique</li> <li>- Surface inférieure du rail encastrée</li> <li>- Force de 26 N</li> <li>- Matériaux : aluminium 6061-T6</li> </ul>	Flèche maximale suivant l'axe Z : 0,010 mm
	

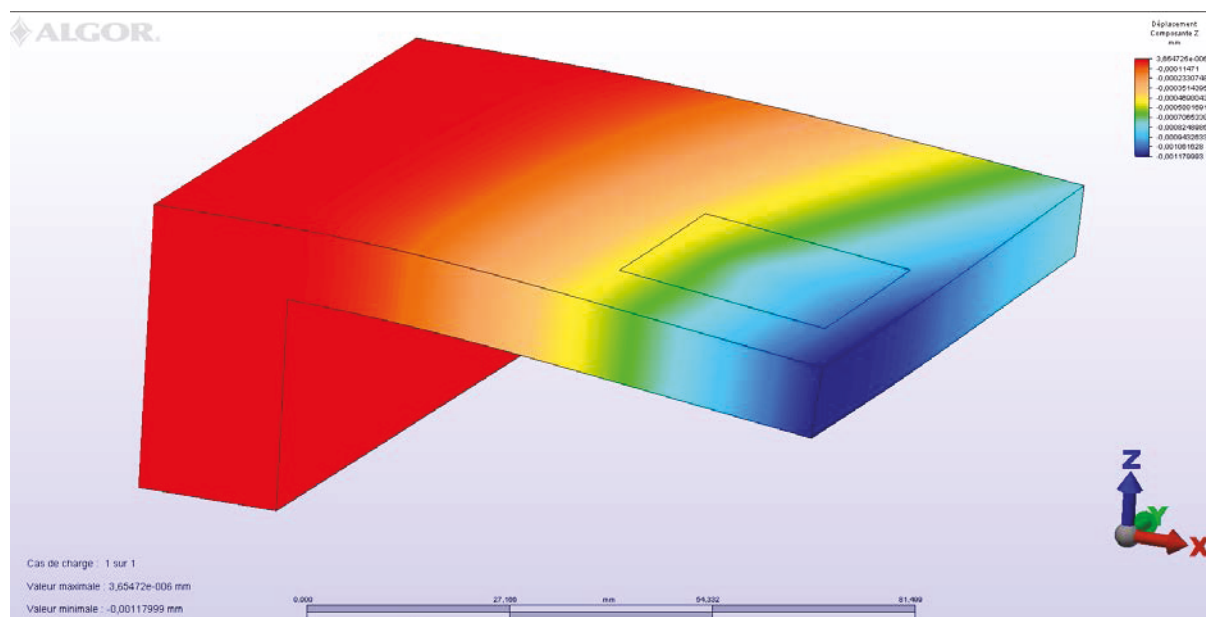
## A.IX. Calculs numériques du porte-échantillon

Les efforts sur le porte échantillon sont relativement faibles. En effet, les seules actions exercées sur cet ensemble sont le poids propre des pièces et la force du piston qui reste inférieure à 5N. Un calcul par éléments finis est réalisé pour s'assurer que les déformations ne dépassent pas la limite indiquée par le cahier des charges. Comme le montrent les résultats détaillés suivants, le poids des pièces et l'effort presseur de 5 N ne provoquent que des flèches majorées à 1,18  $\mu\text{m}$ . Ainsi, le cahier des charges est respecté sur ce point.

### Données du test :

- Type d'élément : brique
- Surface en contact avec le cavalier encastré
- Force de 5 N au centre de la plaque transparente (contact avec le piston) suivant -Z
- Matériaux :
  - Plaque porte-échantillon : aluminium 6061
  - Plaque transparente : verre



Résultats :

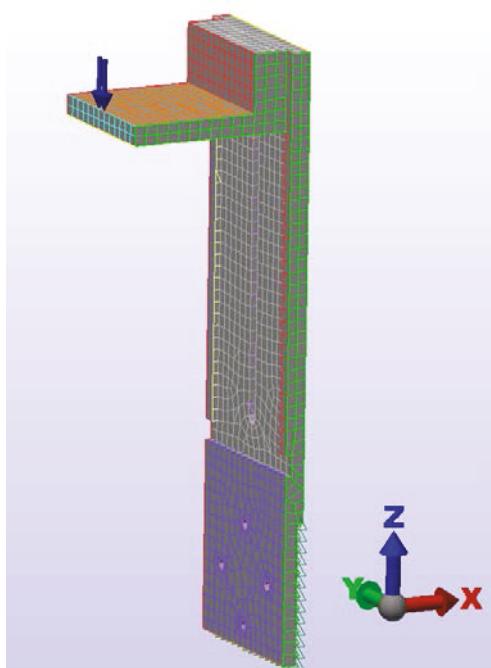
Flèche maximale suivant l'axe Z : 0,00118 mm

## A.X. Calcul par éléments finis de la déformation du porte-caméra

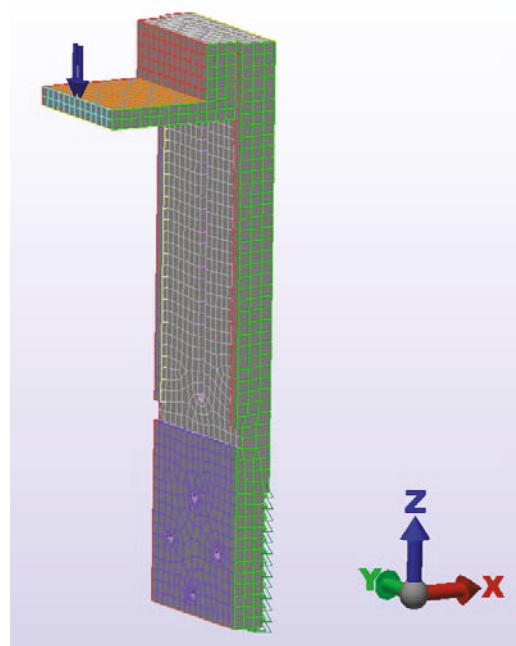
Les efforts de flexion appliqués sur le sous-ensemble porte-caméra sont le poids de la caméra et le poids propre des pièces. Cette flexion pourrait modifier l'angle de vue de la caméra et donc donner une mauvaise visualisation de l'expérience. Deux plaques du montant en aluminium d'une épaisseur de 10 mm et de 20 mm ont été envisagées. Les résultats des calculs par éléments finis sont détaillés par la suite. Ces analyses montrent que le montant de 10 mm d'épaisseur pourrait se déformer de 0,082 mm selon l'axe X et de 0,061 mm selon l'axe Z. La plaque de 20 mm d'épaisseur subit des déformations plus faibles avec des valeurs de flèches de 0,0082 mm et 0,0073 mm respectivement selon les axes X et Z. Ainsi, cette dernière plaque est retenue.

### Données du test :

- Type d'élément : brique
- Surface du montant en contact avec l'équerre encastrée
- Force de 10 N au bout du support caméra suivant  $-Z$  (pour modéliser le poids de la caméra et l'action de l'opérateur lors du réglage de la caméra)
- Matériaux :
  - Montant : aluminium 6061
  - Support caméra : aluminium 6061



Épaisseur 10 mm

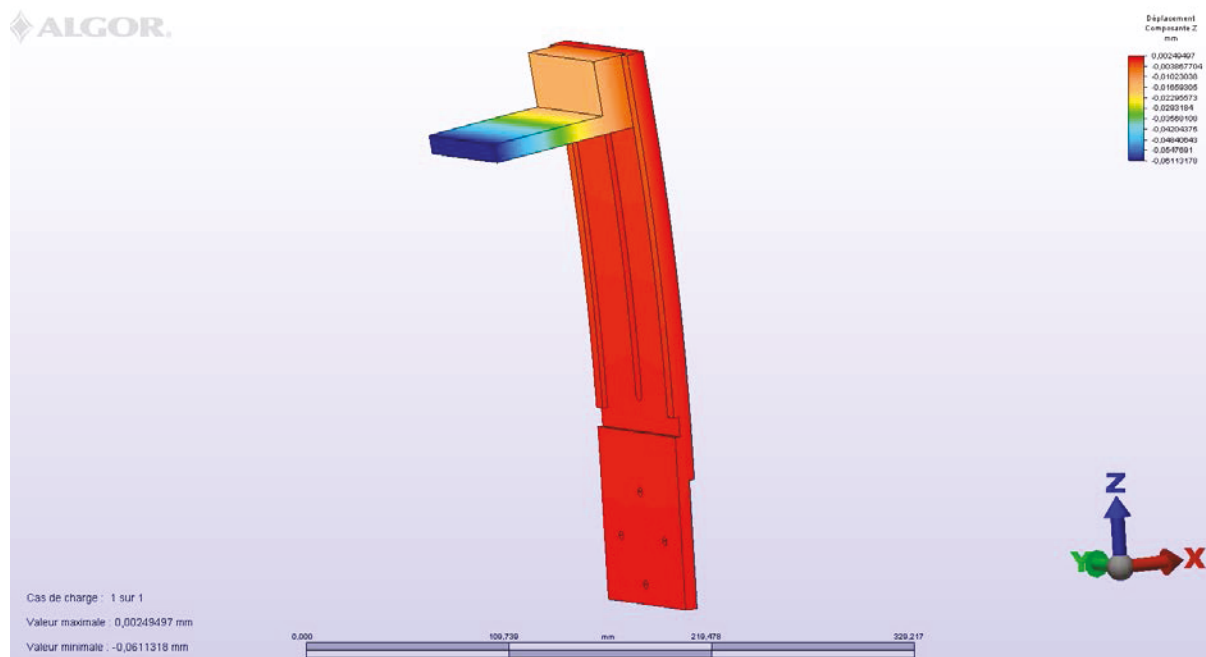


Épaisseur 20 mm

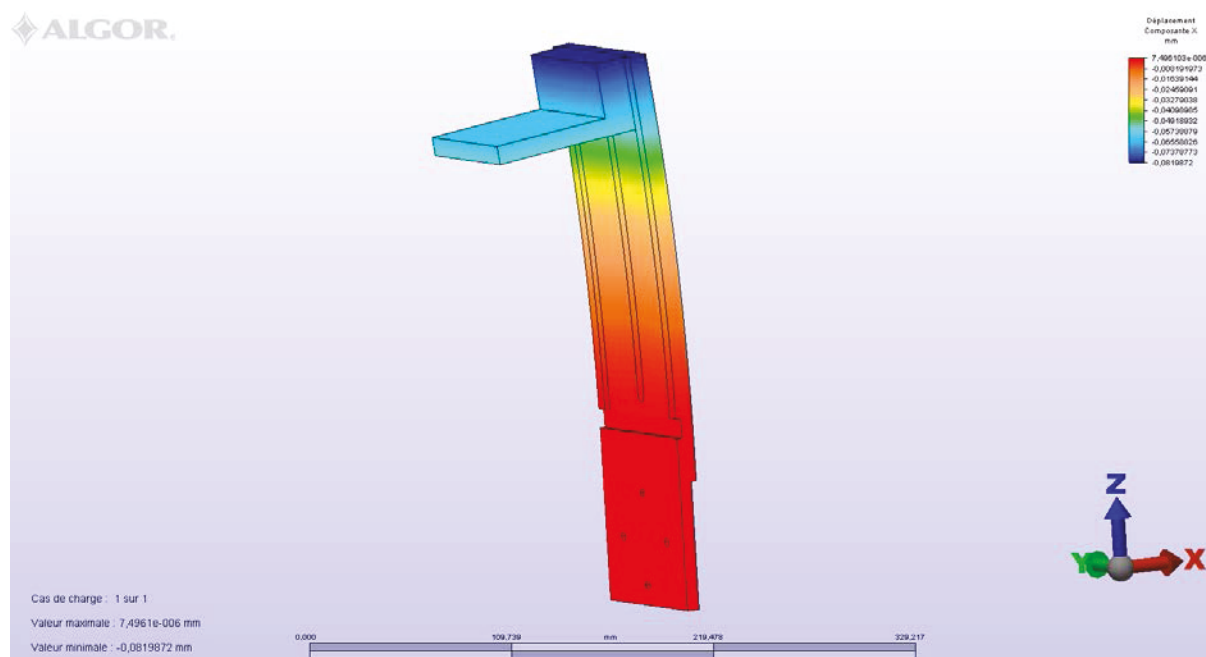
### Résultats :

- Pour un montant d'épaisseur 10 mm :

- Suivant l'axe Z :



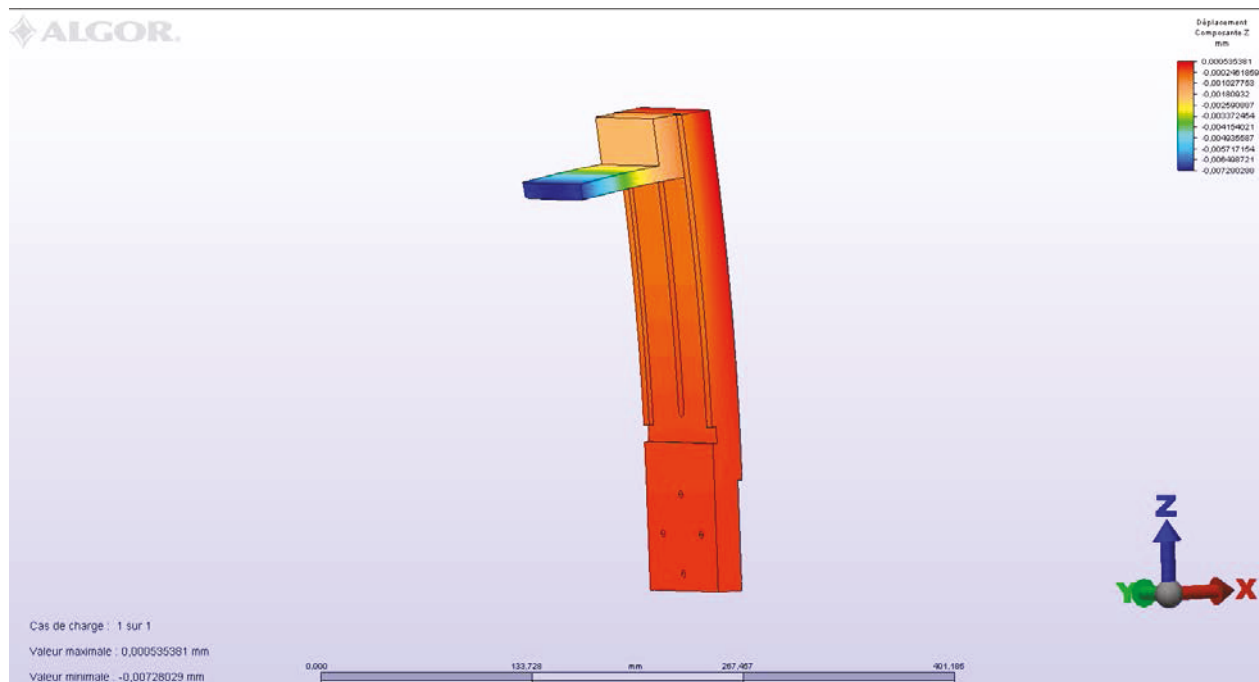
- Suivant l'axe X :



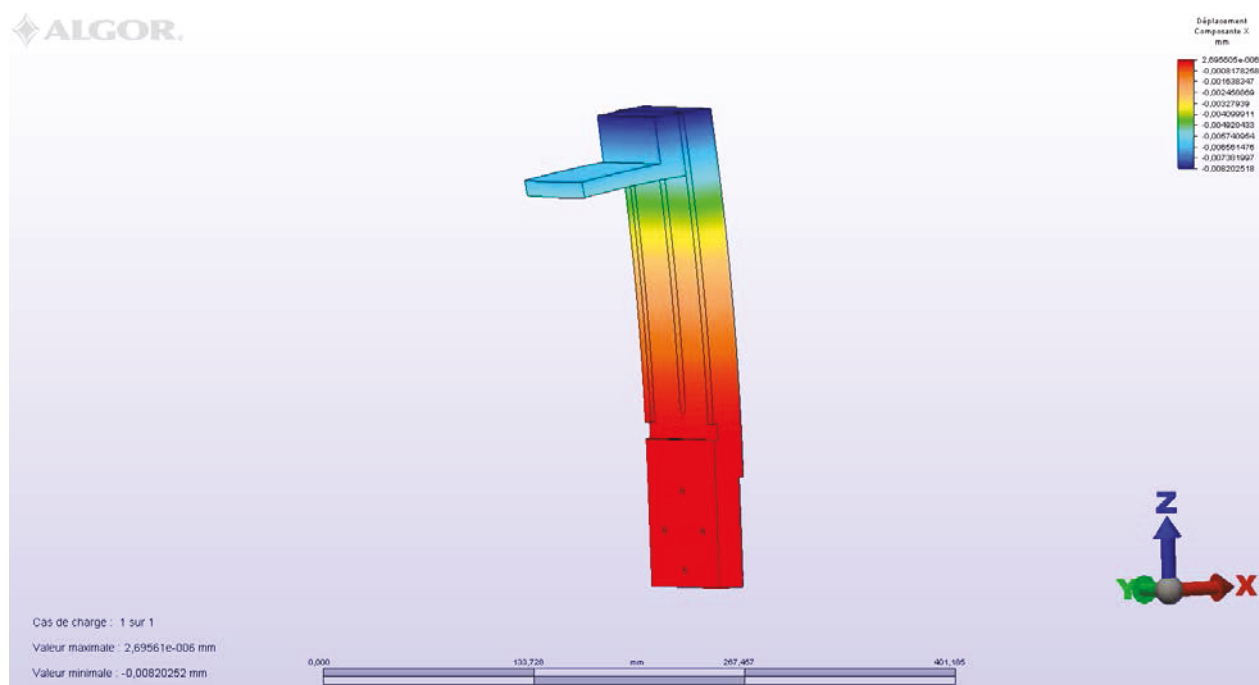
Flèche maximale suivant l'axe Z : 0.0611 mm

Flèche maximale suivant l'axe X : 0.0819 mm

- Pour un montant d'épaisseur 20 mm :
  - Suivant l'axe Z :



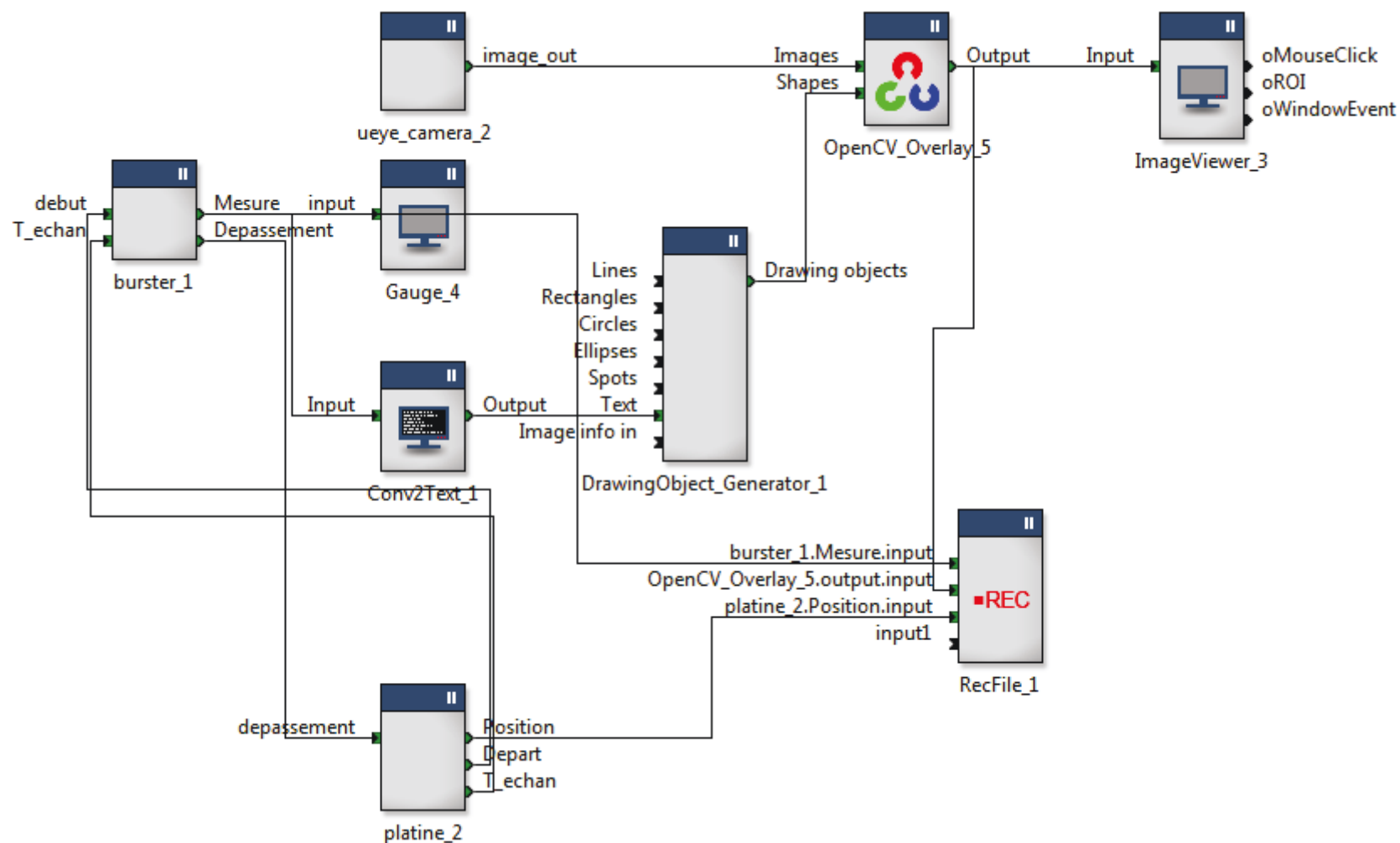
- Suivant l'axe X :



Flèche maximale suivant l'axe Z : 0.00728 mm

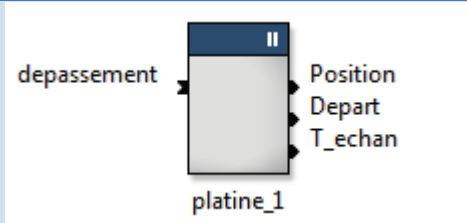
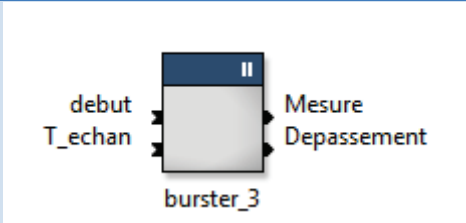
Flèche maximale suivant l'axe X : 0.00820 mm

## A.XI. Diagramme RTmaps pour le banc de mesure





## A.XII. Les différents réglages possibles sur le diagramme RTMpas

	Platine motorisée	Capteur de force
Composant développé		
Entrées	<p>- <b>Dépassement</b> : signal reçu lorsque la force maximal est atteinte</p>	<p>- <b>Début</b> : signal reçu de la platine motorisée pour déclencher l'enregistrement des mesures de force.</p> <p>- <b>T_echan</b> : période d'échantillonnage de la platine afin de synchroniser la cadence du capteur de force à celle de la platine motorisée.</p>
sorties	<p>- <b>Position</b>: permet de récupérer les positions que la platine a effectuées pour la manipulation, on retrouve à la première mesure la période d'échantillonnage.</p> <p>- <b>Départ</b> : signal envoyé au capteur de force quand la platine est à la position initiale pour débiter l'enregistrement.</p> <p>- <b>T_echan</b> : période d'échantillonnage de la platine envoyée au capteur afin de régler les deux composants à la même cadence.</p>	<p>- <b>Dépassement</b> : flag envoyé lorsque la force maximale est atteinte.</p> <p>- <b>Mesure</b> : correspond à la mesure de force effectuée en Newton.</p>

## Propriétés

Properties ⓘ		
Specific		
platine_2 platine 1.0		
General		
Description		
	COM	5
	Position_initiale_mm	46.0
	Position_finale_mm	50.0
	Position_pos_goutte_mm	20.0
	Temps_sur_la_goutte_s	3.0
	Vitesse_Mise_en_position_mm_par_s	2.0
	Vitesse_Manip_mm_par_s	0.2

- **COM** : port de connexion du PI
- **Position\_initiale\_mm** : position initiale à partir de laquelle commencent l'essai et l'enregistrement, en millimètre.
- **Position\_finale\_mm** : position finale du déplacement du palpeur, en millimètre.
- **Position\_pos\_goutte\_mm** : position permettant une distance de travail importante pour déposer la goutte facilement, en millimètre.
- **Temps\_sur\_goutte\_s** : Temps d'attente quand la condition d'arrêt est atteinte, en seconde.
- **Vitesse\_mise\_en\_position\_en\_mm\_par\_s** : Vitesse de mise en position initiale, en mm/s.
- **Vitesse\_Manip\_mm\_par\_s** : Vitesse de manipulation, en mm/s

Properties ⓘ		
Specific		
burster_1 burster 1.0		
General		
Description		
	COM	3
	Limite_de_mesure_N	1.0
	Lower_Scale_Value	0.0
	Upper_Scale_Value	4.905
	Lower_Calibration_Value	0.171
	Upper_Calibration_Value	2.1438

- **COM** : port de connexion du capteur de force
- **Limite\_de\_mesure\_N** : Force limite à ne pas dépasser, en Newton.
- Le reste des propriétés sont les paramètres de calibrage du capteur de force. C'est l'utilisateur qui les saisit après les avoir déterminés avec le logiciel fourni avec le capteur de force.